



**Substitution nucléophile en série méthacrylique.  
Cycloaddition dipolaire 1,3 de divers azides organiques  
aux oléfines obtenues**

Jacques Bourgois

► **To cite this version:**

Jacques Bourgois. Substitution nucléophile en série méthacrylique. Cycloaddition dipolaire 1,3 de divers azides organiques aux oléfines obtenues. Génie des procédés. Université de Rennes 1, 1975. Français. NNT : 1975REN1S007 . tel-01351435

**HAL Id: tel-01351435**

**<https://theses.hal.science/tel-01351435>**

Submitted on 3 Aug 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SÉRIE : B  
N° D'ORDRE : 53  
N° DE SÉRIE : 45

# THESE

*présentée devant*

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

*U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière*

*pour obtenir*

Le Titre de Docteur-Ingénieur

*Spécialité : Chimie Organique*

*par*

Jacques BOURGOIS

---

Substitution nucléophile en série méthacrylique.  
Cycloaddition dipolaire 1,3 de divers azides organiques  
aux oléfines obtenues.

---

Soutenue le 4 Février 1975 devant la Commission d'Examen

MM. A. FOUCAUD

R. CARRIÉ  
J.L. PIERRE  
F. TEXIER

Président

Examineurs



SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 53

N° DE SÉRIE : 45

# THESE

*présentée devant*

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

*U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière*

*pour obtenir*

Le Titre de Docteur-Ingénieur

*Spécialité : Chimie Organique*

*par*

Jacques BOURGOIS

---

Substitution nucléophile en série méthacrylique.  
Cycloaddition dipolaire 1,3 de divers azides organiques  
aux oléfines obtenues.

---

Soutenue le 4 Février 1975 devant la Commission d'Examen

MM. A. FOUCAUD

R. CARRIÉ  
J.L. PIERRE  
F. TEXIER

Président

Examineurs

**UNIVERSITE DE RENNES**

\*\*\*\*\*

**U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE**

\*\*\*\*\*

**Doyens Honoraires**

M. MILON Y.  
M. TREHIN R.  
M. SCHMITT M.  
M. LE MOAL H.  
M. MARTIN Y.  
M. BOCLE J.

**Professeurs Honoraires**

M. FREYMANN R.  
M. HAGENE P.  
M. ROHMER R.  
M. TREHIN R.  
M. SALMON - LEGAGNEUR F.  
M. des ABBAYES H.  
M. MILON Y.

**Maîtres de Conférences Honoraires**

M. GRILLET L.  
M. LECRECO A.

**Mathématiques**

**Professeurs**

M. GUERINDON Jean  
M. METIVIER Michel  
M. GIORGIUTTI Italo  
M. TOUGERON Jean-Claude  
M. MIGNOT Alain  
M. HOUDEBINE Jean  
M. KEANE Michaël  
M. BOULAYE Guy

**Maîtres de Conférences & Chargés de Cours**

M. BERTHELOT Pierre  
M. BREEN Lawrence  
M. CAMUS Jacques  
M. CONZE Pierre  
M. FERRAND Daniel  
M. GUIVARC'H Yves  
M. LE GOUPIL Jean  
M. LERMAN Israël  
M. NEDELEC Jean-Claude  
M. TRILLING Laurent  
M. VERJUS Jean-Pierre

**Physique**

M. VACHER Michel  
M. VIGNERON Léopold  
M. LE BOT Jean  
Mme ROBIN née SALOMOND  
M. ROBIN Stéphane  
M. LE MONTAGNER Serge  
M. MEVEL Jean-Yves  
M. MEINNEL Jean  
M. REGENSTREIF Edouard  
M. BRUN Pierre  
M. LE ROUX Emile  
M. DUBOST Gérard  
M. ARQUES Pierre-Yves  
M. HAEUSLER Claude  
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.  
M. DECAMPS E.A.

## Professeurs

### Chimie

M. VENE Jean  
M. LE MOAL Henri  
M. LEVAS E.  
M. PELTIER Daniel  
M. PRIGENT J.  
M. FOUCAUD André  
M. LANG Jean  
M. CARRIE R.  
M. GUERILLOT Claude-Roger  
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)  
M. DABARD René  
M. GRANDJEAN Daniel  
M. LUCAS Jacques  
M. MARTIN Guy

### Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre  
M. DUVAL Jacques

### Géologie

M. COGNE Jean  
Mlle DURAND Suzanne  
M. BOILLLOT Gilbert

### Zoologie

M. RICHARD Gaston  
M. MAILLET Pierre  
M. RAZET Pierre  
M. FOLLIOU Roger  
M. ALLEGRET Paul  
M. MANIEY Jacques  
M. JOLY Jean-Marie  
M. LEFEUVRE J.C.

### Botanique

M. VILLERET Serge  
M. CLAUSTRES Georges  
Mlle GOAS Gabrielle  
Mlle GOAS Marie  
Mme LEMOINE Cécile

### Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

## Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. TALLEC André

M. HAMEURT Jean-Marie  
M. LARDEUX Hubert

M. CALLEC Jean-Jacques

M. TOUFFET Jean

M. JACQUES Francis  
M. BEYSSADE Jean-Marie

A Monsieur le Professeur

R. CARRIE

Témoignage de ma  
profonde gratitude

A Monsieur F. TEXIER

En témoignage de ma  
vive reconnaissance



A ma mère

A ma chère Michèle

A mes chers Christophe et Laurent

## AVANT-PROPOS

---

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Synthèses Organiques de la Faculté des Sciences d'Oran, sous la direction de Monsieur F. TEXTIER.

Qu'il me soit permis d'exprimer aux autorités algériennes et en particulier à Monsieur H. LAZREG Recteur de l'Université d'Oran, et Monsieur A. MESLI Doyen de la Faculté des Sciences, mes remerciements pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de leur Université.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur R. CARRIE qui après m'avoir accepté comme élève et n'ayant cessé de m'aider et de me conseiller tout au long de ce travail, a accepté de participer au jury.

Que Monsieur F. TEXTIER, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences d'Oran, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance pour les conseils, les encouragements et la bienveillance qu'il m'a toujours témoignés.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur A. FOUCAUD de l'Université de Rennes, d'avoir accepté de présider la commission d'examen.

Je remercie vivement le Docteur J.L. PIERRE de l'Université de Grenoble de s'être intéressé à ce travail et de l'honneur qu'il me fait en participant au jury.

Ces remerciements s'adressent également à Monsieur F. TONNARD, pour sa collaboration très fructueuse à une partie de ce travail.

J'associe à ces remerciements les chercheurs et le personnel technique des laboratoires de Rennes et d'Oran qui m'ont toujours fait bénéficier de leur amitié et de leur aide efficace.

## TABLE DES MATIERES

---

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
------------------------------	---

°  
°            °

### PREMIERE PARTIE

SUBSTITUTION NUCLEOPHILE EN SERIE METHACRYLIQUE	3
---	---

<u>INTRODUCTION</u>	4
---------------------	---

### CHAPITRE I

SYNTHESE ET STEREOCHIMIE DE DIVERSES ENAMINES DE LA SERIE METHACRYLIQUE	7
--	---

#### Partie théorique

I- Obtention et caractérisation des esters et nitriles $\beta$ -aminométhacryliques.	8
II- Quelques remarques sur la synthèse des énamines <u>10</u> et <u>11</u>	12
III- Stéréochimie des énamines <u>10</u> et <u>11</u>	14
1°) Cas des énamines <u>11a</u> et <u>11b</u>	14
2°) Cas des énamines <u>10</u> et des autres énamines <u>11</u>	15
3°) Remarque sur la conformation du groupement aminé de <u>10</u> et <u>11</u>	17
IV- Isomérisation des énamines <u>10</u> et <u>11</u>	18
V- Hydrolyse des énamines <u>10</u> et <u>11</u>	19
VI- Densités électroniques des énamines <u>10</u> et <u>11</u>	20

#### Partie expérimentale

I- Mesures physiques	21
II- Préparation des produits de départ.	21
1°) $\alpha, \beta$ dibromométhacrylonitrile et méthacrylate de méthyle <u>9</u>	21

2°) $\beta$ bromométhacrylonitrile <u>4a</u>	22
3°) $\beta$ bromométhacrylate de méthyle <u>4b</u>	23
III- Préparation des énamines <u>10</u> et <u>11</u>	23
1°) Méthode générale de préparation	24
2°) Enamines <u>10</u> et <u>11</u> obtenues	24
IV- Produits d'hydrolyse des énamines <u>10</u> et <u>11</u>	24
1°) Obtention des aldéhydes <u>15</u>	24
2°) 2,4 dinitrophénylhydrazones <u>16</u>	24

## CHAPITRE II

SUBSTITUTION EN SERIE METHACRYLIQUE PAR DES NUCLEO- PHILES DIVERS	28
--	----

### Partie théorique

I- Synthèse d'éthers et de thioéthers vinyliques	28
1°) Synthèse et caractérisation des éthers et thio- éthers vinyliques	29
2°) Remarques concernant la synthèse de <u>17</u> et <u>18</u>	29
3°) Stéréochimie des composés <u>17</u> et <u>18</u>	31
4°) Densités électroniques des éthers <u>17</u>	32
II- Substitution à l'aide de l'ion azoture	32
1°) Synthèse des vinylazides	32
2°) Addition de <u>20</u> à l'acétylène dicarboxylate de méthyle	33
III- Substitution à l'aide des phosphines	34

### Partie expérimentale

I- Synthèse des éthers et thioéthers vinyliques <u>17</u> et <u>18</u>	36
1°) Synthèse des thioéthers vinyliques <u>17d</u> et <u>18e</u>	36
2°) Synthèse des éthers vinyliques <u>17</u>	36
3°) Synthèse des éthers vinyliques <u>18</u>	36
II- Synthèse des azides vinyliques <u>20</u>	38
1°) Obtention des azides <u>20</u>	38
2°) Obtention du triazole <u>22</u>	38
III- Synthèse du sel de phosphonium <u>23</u>	38
1°) Obtention du sel <u>23</u>	38
2°) Hydrolyse de <u>23</u>	39

DEUXIEME PARTIE

REACTIVITE DES OLEFINES VIS A VIS DES AZIDES ORGANIQUES. DECOMPOSITION DES TRIAZOLINES OBTENUES.	40
--	----

<u>INTRODUCTION</u>	41
---------------------	----

CHAPITRE I

SYNTHESE D'AMINO-5, CYANO ( OU CARBOMETHOXY )-4 TRIAZOLINES	44
---	----

Partie théorique

A- Rappel des travaux antérieurs relatifs à l'addition des azides organiques aux oléfines.	44
B- Addition d'azides organiques aux énamines <u>10</u> et <u>11</u>	45
I- Synthèse des triazolines	45
II- Stéréospecificité de la réaction	51
III- Stéréosélectivité et orientation de l'addition	53
1°) Stéréosélectivité	53
2°) Preuve de l'orientation	53
a- cas où $Y=CN$	53
b- cas où $Y=COOCH_3$	55
IV- Etude cinétique de la cycloaddition	55
1°) Résultats antérieurs	55
2°) Mesures cinétiques	56
a- choix de la méthode	57
b- discussion de la méthode	57
c- mesures quantitatives	58
V- Essai d'interprétation théorique	64
1°) Rappels sur la théorie des perturbations	64
2°) Problèmes de l'orientation	68
a- travaux antérieurs	68
b- calculs des orbitales frontières des azides organiques et des oléfines utilisés	70
c- orientation de la cycloaddition par le calcul des perturbations	74
d- prévisions théoriques concernant le double sens d'addition	79

3°) Essai d'interprétation théorique de la ré- activité	81
a- essais d'interprétation à l'aide des orbitales frontières	81
b- essais d'interprétation à l'aide du calcul de l'énergie des perturbations.	86

### Partie expérimentale

I- Synthèse des azides organiques	95
II- Synthèse des triazolines	95
III- Spectre de masse de <u>34b</u>	98
IV- Etude cinétique de la cycloaddition des azides aux olé- fine: <u>10d</u> et <u>11c</u> .	98

## CHAPITRE II

THERMOLYSE ET PHOTOLYSE DES AMINO-5, CYANO ( OU CAR- BOMETHOXY )-4 TRIAZOLINES	102
---	-----

### Partie théorique

A- Résultats antérieurs	102
1°) Obtention d'aziridines, d'azométhines et d'éna- mines.	102
2°) Obtention de triazoles	103
3°) Obtention de dérivés diazoïques	104
4°) Cas particulier du tosylazide	105
B- Thermolyse des triazolines <u>35</u> et <u>36</u>	106
I- Addition des tosyl et benzoylazides aux énamines <u>10</u> et <u>11</u>	106
II- Thermolyse des triazolines <u>35</u> et <u>36</u>	107
1°) Cas où $Y=COOCH_3$ : réaction de transfert de diazo.	108
2°) Cas où $Y=CN$ : réversibilité de la cycloaddi- tion dipolaire 1,3	110
a- thermolyse à 110°C	110
b- la réversibilité est-elle stéréospécifique	111
c- équilibre de la cycloaddition	111
C- Photolyse des triazolines <u>35</u> et <u>36</u>	112

## Partie expérimentale

I- Synthèse des amidines <u>60</u> et des diazocomposés <u>61</u>	116
II- Synthèse de la pyrazolénine <u>62</u>	116
III- Thermolyse des triazolines <u>35</u> et <u>36</u>	117
1°) Thermolyse	117
2°) Préparation du triazole <u>70</u>	117
IV- Photolyse des triazolines <u>35</u> et <u>36</u>	117
1°) Obtention des amides <u>73</u>	117
2°) Obtention des pyrrolines <u>75-76</u> et du pyrrole <u>77</u>	117

## CONCLUSION

119

## BIBLIOGRAPHIE

120

## ANNEXE

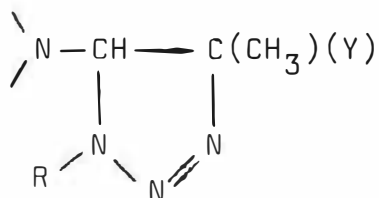
Energies et coefficients des orbitales  $\pi$  de divers oléfines et azides organiques.

125

---

$$(R_1)(Nu)C \equiv C \begin{matrix} \nearrow Y \\ \searrow R_2 \end{matrix}$$
$$\begin{array}{l} \text{Nu} = \diagup \text{N-} , \text{RO-} , \text{RS-} , \dots \\ \text{Y} \rightleftharpoons \text{COOR} , \text{CN} , \text{COR} , \dots \end{array}$$

Les recherches que nous avons conduites ont été effectuées en série méthacrylique (  $R_1 = H$  ,  $R_2 = CH_3$  ), dans le but de préciser l'influence des substituants sur la réactivité des composés 1 vis à vis des azides organiques. En outre, lorsque  $Nu = \text{N-}$ , la présence du méthyle en  $\alpha$  du groupement activant Y permet d'obtenir des triazolines 2 stables.

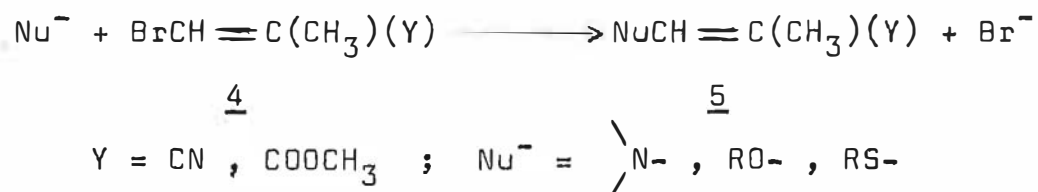

$$\begin{array}{c} \diagup \text{N} - \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{Y}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{N} \\ \quad | \\ \quad \text{R} \end{array}$$

3



Leur décomposition a été étudiée, mettant en évidence les diverses possibilités de rupture de l'hétérocycle suivant la nature de R, de Y et du mode de dégradation (thermique ou photochimique). Les aminoaziridines 3 sont obtenues lorsque la décomposition est effectuée photochimiquement.

La plupart des composés 1 ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = CH_3$ ) utilisés au cours de ce travail ne sont pas décrits dans la littérature, et nous les avons préparés par substitution nucléophile du  $\beta$  bromométhacrylate de méthyle ou du  $\beta$  bromométhacrylonitrile selon la réaction schématique suivante:



La réaction suit obligatoirement le mécanisme de substitution nucléophile directe (addition-élimination) (1). La substitution nucléophile en série méthacrylique n'ayant fait l'objet que d'une étude fragmentaire (2), nous l'avons étendue à divers nucléophiles tels que  $N_3^-$  et  $\phi_3P$ .

Notre exposé est divisé en deux parties: la première traite de la synthèse et de la stéréochimie des oléfines 5. L'étude de la réactivité, vis à vis des azides organiques, des énamines, éthers ou thioéthers vinyliques synthétisés précédemment, ainsi que la décomposition des triazolines obtenues font l'objet de la seconde partie.

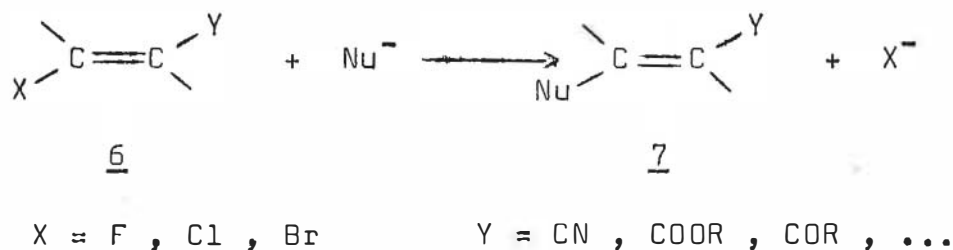
PREMIERE PARTIE

SUBSTITUTION NUCLEOPHILE EN SERIE METHACRYLIQUE

## INTRODUCTION

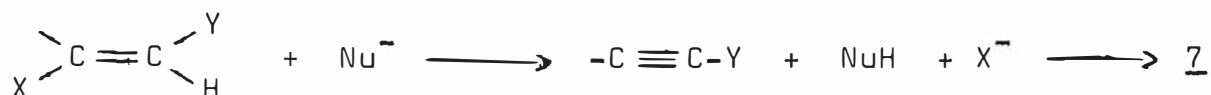
---

La substitution nucléophile d'un halogène porté par un carbone vinylique est généralement difficile. La réaction est facilitée par un substituant électroattracteur activant Y sur l'oléfine 6.

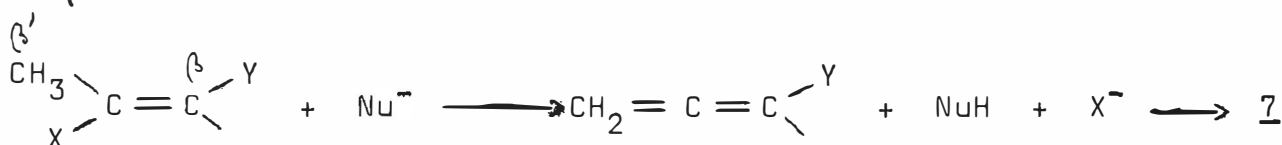


L'étude du mécanisme de cette réaction a fait l'objet de travaux récents (1, 3, 4) et en résumé trois schémas réactionnels peuvent être distingués:

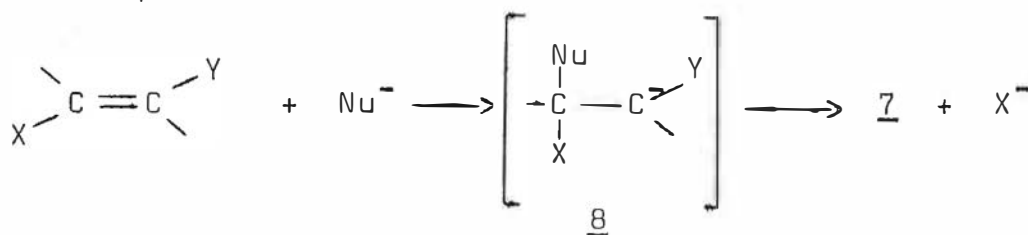
a- Elimination-Addition faisant intervenir un intermédiaire acétylénique. Dans ce cas, le nucléophile  $\text{Nu}^-$  agit sur le substrat au niveau de l'hydrogène en  $\beta$  de l'halogène (5).



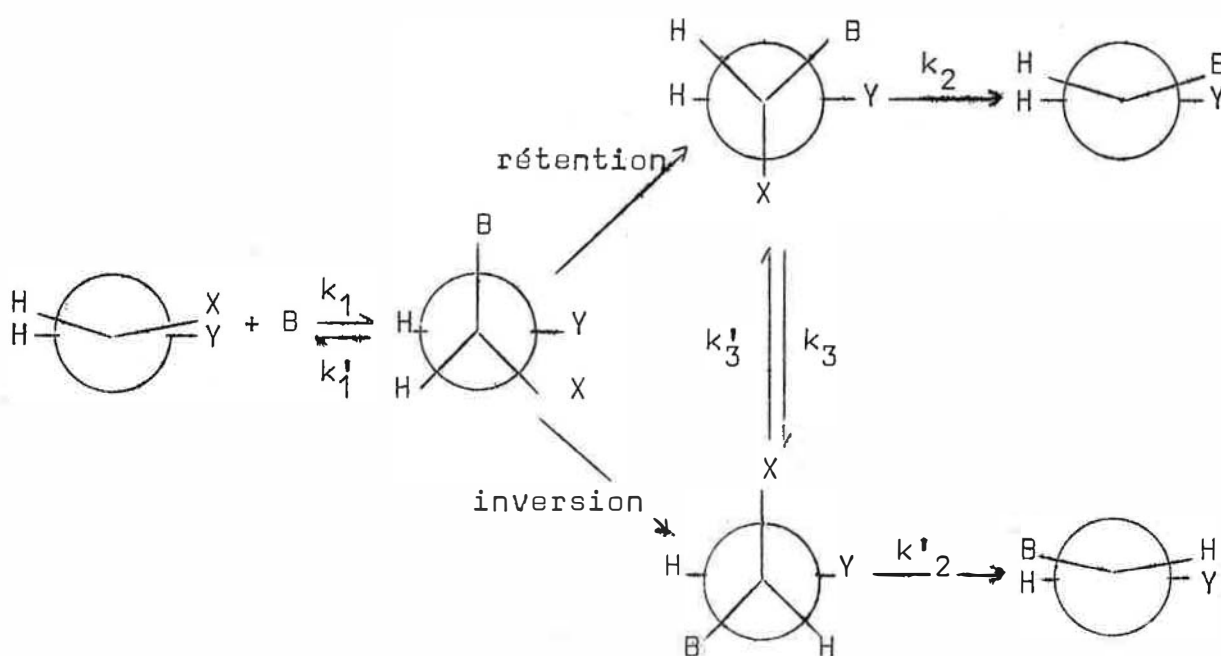
b- Elimination-Addition faisant intervenir un intermédiaire allénique. Ce mécanisme est surtout caractéristique de la série crotonique, en effet le nucléophile  $\text{Nu}^-$  agit sur l'hydrogène en  $\beta'$  de l'halogène (6).



c- Addition-Elimination où le nucléophile agit directement sur le carbone porteur de l'halogène avec un intermédiaire carbanionique.



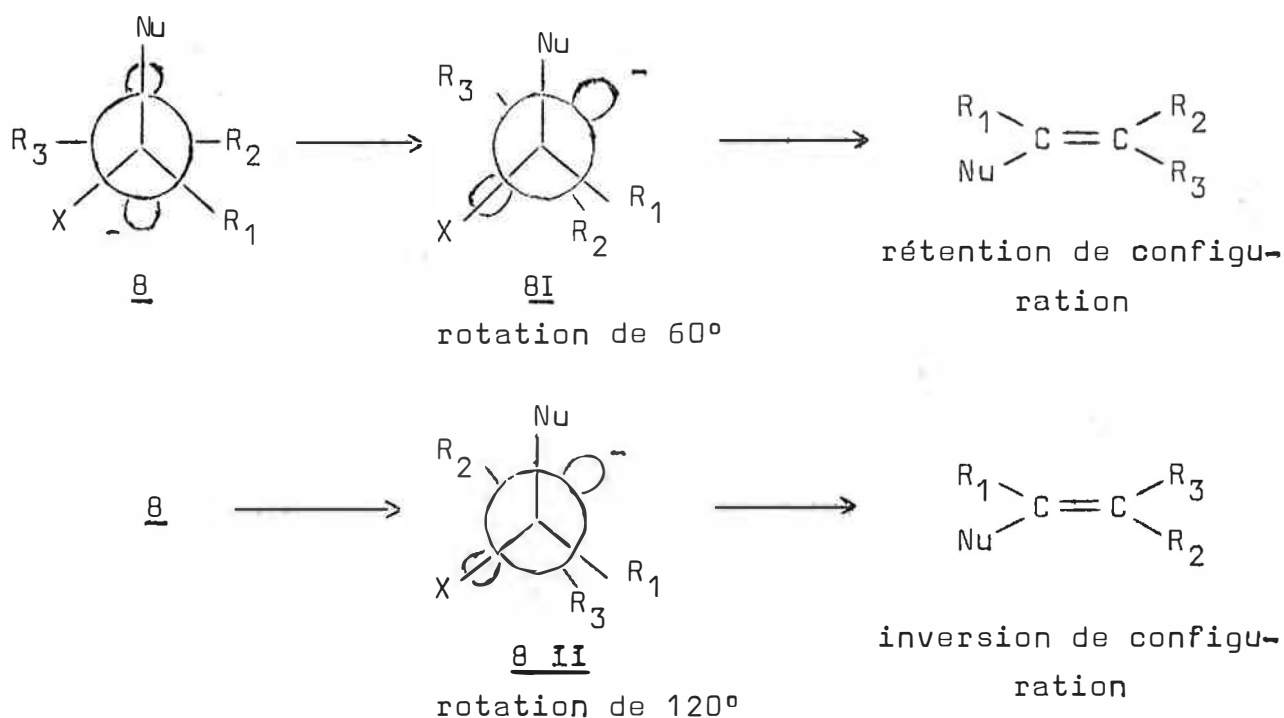
Dans ce cas la réaction est expliquée à l'aide du schéma suivant (1):



Ce schéma indique des chemins réactionnels différents selon la vitesse relative des différents processus: rétention de configuration, équilibre ou racémisation, et inversion de configuration. Expérimentalement, la substitution nucléophile d'un halogène porté par un atome de carbone vinylique s'effectue, dans la plupart des cas, avec une rétention de configuration de l'ordre de 95%. Dans quelques cas il est possible d'avoir une racémisation partielle ou totale, mais jamais de véritable inversion de configuration. Outre la conservation de la stéréochimie, cette réaction est caractérisée par une réactivité comparable des deux substrats Z et E et par l'absence d'effet isotopique dans le produit de substitution lorsque la réaction est effectuée dans un solvant deutérié, lorsque l'oléfine halogénée possède un atome d'hydrogène viny-

lique.

La conservation de la stéréochimie, problème le plus intéressant de ce mécanisme, est expliquée de la manière suivante dans la littérature (1):



Au cours de la rotation de  $60^\circ$  de l'atome de carbone portant les radicaux  $R_2$  et  $R_3$  autour de la liaison C-C,  $R_2$  et  $R_1$  sont en position éclipse, tandis qu'au cours de la rotation de  $120^\circ$   $R_2$  et  $Nu$  ainsi que  $R_3$  et  $X$  se trouvent en position éclipse. La formation du rotamère 8 I nécessiterait moins d'énergie que celle du rotamère 8 II ; le rotamère 8 I se formerait donc plus facilement que le rotamère 8 II et par là même la rétention de configuration est observée.

La substitution nucléophile en série méthacrylique suit obligatoirement le schéma c. Elle n'a fait l'objet que d'une étude fragmentaire (2) et nous l'avons étendue à divers nucléophiles.

Cette partie est divisée en deux chapitres. Le premier traite de la synthèse et de la stéréochimie de diverses énamines 5. Le second est consacré à l'étude de la substitution nucléophile en série méthacrylique à l'aide de divers nucléophiles: alcoolates, thiolates, azoture, phosphines,... permettant la synthèse de diverses oléfines. 5.

## CHAPITRE I

### SYNTHESE ET STEREOCHIMIE DE QUELQUES ESTERS ET NITRILES

#### $\beta$ AMINO METHACRYLIQUES

### PARTIE THEORIQUE

#### Introduction

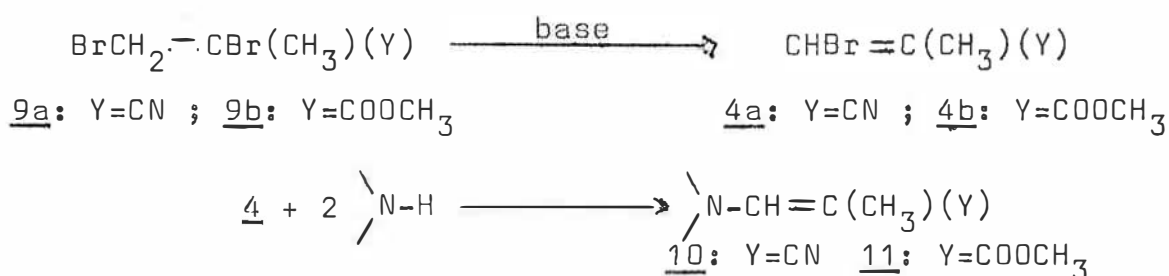
La littérature signale de nombreuses méthodes de synthèse d'énamines (7), parmi lesquelles la plus importante est la condensation d'un dérivé carbonylé avec une amine secondaire. Récemment la réaction de substitution nucléophile d'un halogène porté par un atome de carbone éthylénique a été étudiée (1, 2, 3, 4) et il a été montré que la réaction est facilitée par la présence d'un groupement électroattracteur activant. De ce fait, elle constitue une méthode de synthèse élégante d'énamines substituées en  $\beta$  par une fonction ester ou nitrile.

Comme nous l'avons signalé précédemment, nous nous sommes intéressés à la série méthacrylique et cette méthode de préparation nous a semblé la mieux adaptée.

Nous examinerons dans ce chapitre la synthèse et l'étude stéréochimique de divers esters et nitriles  $\beta$  aminométhacryliques. L'hydrolyse de ces composés est également abordée.

# I- OBTENTION ET CARACTERISATION DES ESTERS ET NITRILES (3) AMINO METHACRYLIQUES.

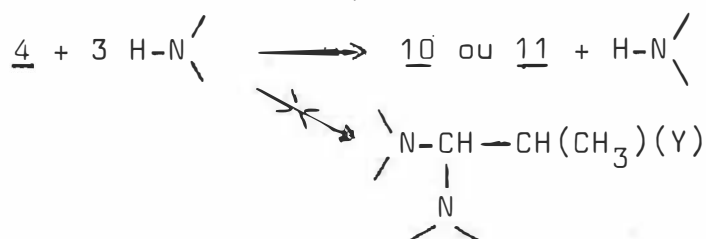
Les énamines 10 et 11 sont préparées selon le schéma réactionnel suivant:



La déshydrohalogénéation de 9a et de 9b se fait respectivement à l'aide de la triéthylamine en solution benzénique et du méthylate de sodium en solution alcoolique. Les caractéristiques physiques des composés 4 et 9 figurent dans la partie expérimentale.

L'addition d'amines aliphatiques primaires ou secondaires aux composés (3) bromés 4, à température ambiante, et dans divers solvants ( benzène, alcool éthylique, acétonitrile), conduit aux énamines 10 et 11. Par contre, la substitution de l'halogène n'a pas été observée dans le benzène ( aussi bien à température ambiante qu'à l'ébullition) par action de l'aniline ou de l'imidazole substitué ou non sur les mêmes dérivés 4. Certaines énamines 10 et 11 sont préparées directement par addition de l'amine au dérivé dihalogéné 9. Dans tous les cas, seules les énamines 10 et 11 sont obtenues. Sauf lorsque l'énamine solide peut être séparée du mélange réactionnel par filtration, les produits 10 et 11 sont purifiés par distillation fractionnée sous pression réduite, ce qui entraîne une isomérisation Z-E des produits.

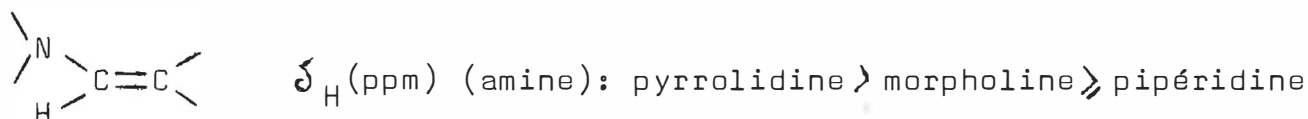
Il convient de noter qu'un excès d'amine ne conduit pas au produit de biaddition analogue à celui observé dans quelques cas de substitution par les alcoolates (3).



Les caractéristiques spectroscopiques des énamines 10 et 11 sont rassemblées dans les tableaux I et II. En Infra-Rouge, ces composés présentent des bandes d'absorption caractéristiques correspondant respectivement à la fonction nitrile vers  $2100\text{ cm}^{-1}$ , à la fonction ester conjuguée vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  et à la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  entre  $1600$  et  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres de R.M.N., outre les signaux attribuables au radical aminé se composent de deux ou trois séries de pics:

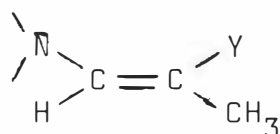
- un signal correspondant au groupement méthyle, couplé à longue distance avec un proton vinylique, vers  $1,80\text{ ppm}$ .
- un singulet correspondant au méthyle de la fonction ester vers  $3,60\text{ ppm}$  pour les énamines 11.
- un signal dû au proton vinylique couplé à longue distance avec un groupement méthyle entre  $6,00$  et  $7,00\text{ ppm}$ .

Le déplacement chimique du proton vinylique des énamines est caractéristique du degré de recouvrement de la paire d'électrons libres de l'atome d'azote et de la double liaison; plus ce recouvrement est important, plus le proton résonne à champ élevé (8). Pour les énamines ne possédant pas de groupement ester ou nitrile en  $\beta$  le déplacement chimique du proton vinylique décroît en fonction de la nature de l'amine selon l'ordre (8):

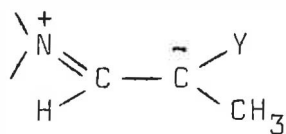


Dans le cas des énamines 10 et 11, ce classement est également respecté.

Plus le proton vinylique résonne à champ élevé, plus la forme ion immonium 12 est favorisée par rapport à la forme énamine 10 ou 11.






10 ou 11



12

Enfin les spectres Ultra-Violet présentent une large bande vers  $280\text{ nm}$  attribuable à une transition  $\pi-\pi^*$  avec un coefficient d'extinction voisin de  $17000$ . Normalement, les énamines présentent une bande vers  $230 \pm 10\text{ nm}$ . ( $\epsilon = 5000$  à  $9000$ ) (8a). Dans le cas des énamines 10 et 11 la longueur d'onde plus élevée est due à la

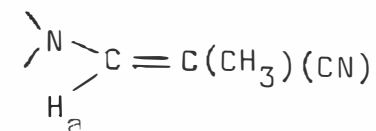



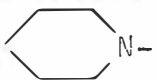

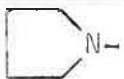
n°	N-	E/Z	I.R. $\nu$ cm <sup>-1</sup>			R.M.N. (CDCl <sub>3</sub> , $\delta$ /TMS)					U.V. (CCl <sub>4</sub> )	
			$\nu$ NH	$\nu$ CN	C=C	H <sub>a</sub>	NH <sub>b</sub>	CH <sub>3c</sub>	J <sub>ab</sub> (Hz)	J <sub>ac</sub> (Hz)	max nm	$\epsilon$
10a*	tBuNH-	100/0	3325	2180	1660	6,74	4,30	1,56	13,8	1,08	273	17300
10b*	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NH-	100/0	3305	2175	1640	6,74 6,56	4,40	1,62 1,64	13,2	0,96 0,90	272	17500
10c**	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH-	11/89	3405 3330	2180	1642	6,64 6,50	4,95	1,56 1,63	12,8	1,08 0,99		
10d**	 N-	C/100	-	2178	1618	6,47 6,23	-	1,78 1,78	-	1,08 0,90		
10e*	 N-	C/100	-	2177	1628	6,42 6,24	-	1,82 1,82	-	0,90	278	17000
10f*	 N-	O/100	-	2170	1624	6,65 6,55	-	1,77 1,77	-			
10g*	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-	10/90	-	2175	1623	6,41 6,26	-	1,79 1,88	-			

I.R.: \* suspension dans le nujol

\*\* film liquide

TABLEAU I : Caractéristiques spectroscopiques des énamines 10

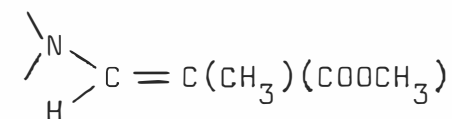


n°		E/Z	I.R. $\nu$ cm <sup>-1</sup>			R.M.N. (CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ /TMS						U.V. (CCl <sub>4</sub> )	
			NH	C=O	C=C	H <sub>a</sub>	NH <sub>b</sub>	CH <sub>3c</sub>	OCH <sub>3</sub>	J <sub>ab</sub> (Hz)	J <sub>ac</sub> (Hz)	$\lambda_{\text{max}}$ nm	$\epsilon$
11a**	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH-	64/36	3335	1664 1628	1604	7,33 6,52	5,16	1,60 1,60	3,60	12,8 12,0	1,08 0,90		
11b**	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH-		3310	1676 1640	dans C=O								
11c**	 N-	100/0	-	1680	1600	7,28	-	1,88	3,63	-	1,20	277	17000
11d*	 N-	100/0	-	1698	1594	7,27	-	1,94	3,70	-	0,99	279	17200
11e*	 N-	100/0	-	1676	1616	7,44	-	1,93	3,63	-			
11f**	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-	100/0	-	1675	1610	7,34	-	1,92	3,60	-	1,20		

I.R.: \* suspension dans le nujol

\*\* film liquide

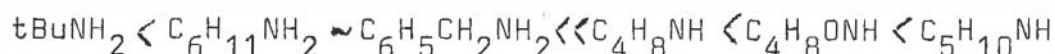
TABLEAU II : Caractéristiques spectroscopiques des énamines 11



présence de la fonction nitrile ou ester ayant un effet bathochrome. Cette longueur d'onde est à rapprocher de la transition  $\pi-\pi^*$  des diénamines vers 291 nm. avec un coefficient d'extinction de 23000 environ.

## II- QUELQUES REMARQUES SUR LA SYNTHÈSE DES ENAMINES 10 ET 11

L'examen des tableaux VI et VII concernant la synthèse des énamines 10 et 11 montre que la substitution suit l'ordre de réactivité suivant:

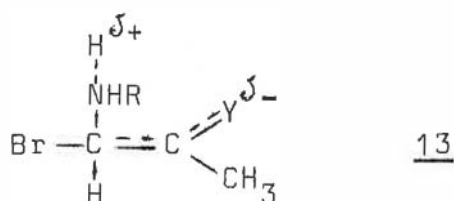


quelle que soit la fonction Y. Cet ordre correspond à la nucléophilie des amines qui est différente de leur basicité comme cela a été vérifié à de nombreuses reprises (9).

Le tableau III indique l'influence du solvant dans les réactions de substitution nucléophile. Nous prendrons comme référence la réactivité dans le benzène. Il apparaît clairement que l'acétonitrile accélère nettement la réaction, alors que l'emploi de l'éthanol comme solvant, ne modifie pas sensiblement la vitesse réactionnelle.

L'augmentation de la vitesse est en accord avec les résultats de la littérature (10), car les solvants dipolaires aprotiques accroissent en général la vitesse des réactions de substitution nucléophile. En effet, en accord avec les théories de Hughes et Ingold, ces solvants augmentent la vitesse d'une réaction ayant un état de transition faisant apparaître des charges ioniques ou concentrant dans un faible volume des charges déjà existantes.

La formation de l'intermédiaire 8 généralement admis dans les réactions de substitution nucléophile directe nécessite le passage par un complexe activé 13 dans lequel il y a une séparation de charges différentes. Ceci entraîne une augmentation de la vitesse réaction-



nelle dans les solvants plus polaires, la solvation étant plus importante et par là même l'énergie d'activation moins élevée. L'

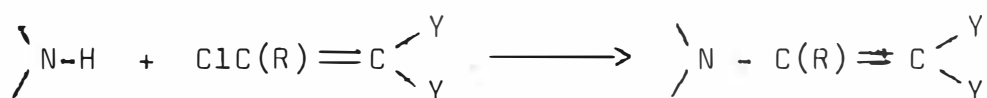
TABLEAU III : Effet de solvant dans les réactions de substitution nucléophile directe \*.

<u>4</u>	H - N<	solvant	T °C	durée (jours)	rendement %
<u>4a</u>	$C_6H_{11}NH_2$	$C_6H_6$	22	10	traces
			22	53	2
		$CH_3CN$	22	10	20
			22	53	52
<u>4a</u>	$C_6H_5CH_2NH_2$	$C_6H_6$	22	32	25
		$CH_3CN$	22	30	29
		$C_6H_6$	80	1	30
		$CH_3CN$	82	1	35
<u>4a</u>	$tBuNH_2$	$C_6H_6$	22	60	0
		$CH_3CN$	22	40	0
		$C_6H_6$	80	60	0
		$CH_3CN$	82	4	32
			82	14	50
<u>4b</u>	$C_6H_{11}NH_2$	$C_6H_6$	22	10	0
			22	53	2
		$CH_3CN$	22	10	0
			22	53	37
<u>4b</u>	$C_6H_5CH_2NH_2$	$C_6H_6$	22	30	0
		$CH_3CN$	22	30	2
		$C_6H_6$	80	1	20
		$CH_3CN$	82	1	25
<u>4b</u>	$tBuNH_2$	$C_6H_6$	22	60	0
			80	5	0
		$CH_3CN$	22	60	0
			22	120	traces
			82	5	0

\* : Ces différentes réactions ont été effectuées à des concentrations de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-1} M$ .

éthanol, solvant plus polaire que le benzène, n'a pratiquement pas d'effet sur la vitesse de la réaction. En effet, s'il peut solvater efficacement le complexe 13, il diminue également la nucléophilie de l'amine en la solvatant spécifiquement par liaison hydrogène. Ces deux effets contraires se compensent donc dans notre cas.

Nous remarquons aussi que la série où Y est une fonction nitrile est plus réactive que la série où Y est une fonction ester. Cette particularité est en accord avec les travaux de Rappoport et coll. dans une série homologue (4).



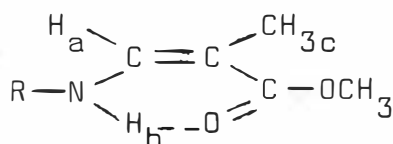
Les mesures cinétiques effectuées par ces auteurs montrent que le dérivé dinitrile (Y = CN) est cent fois plus réactif que le dérivé diester (Y = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). En outre, ces travaux montrent que l'entropie d'activation  $\Delta S^*$  est largement négative, ce qui est normal puisque une solvation croissante lors du processus d'activation provoque une augmentation du degré d'ordre.

### III- STEREOCHIMIE DES ENAMINES 10 ET 11.

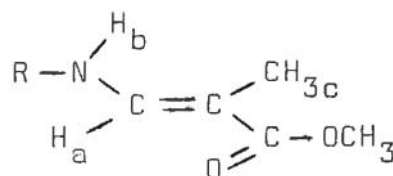
La stéréochimie des énamines 10 et 11 a été attribuée à l'aide de l'Infra-Rouge et de la R.M.N., les caractéristiques spectroscopiques de ces composés figurent aux tableaux I et II.

#### 1°) Cas des énamines 11a et 11b

La spectroscopie infra-rouge permet d'attribuer la structure Z ou E aux énamines 11a et 11b. La fréquence  $\nu_{\text{C=O}}$  de l'isomère Z est abaissée du fait de la chélation de la fonction ester.



Z



E

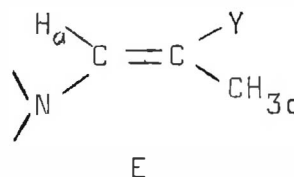
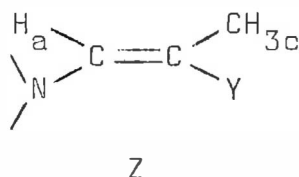
En R.M.N., le proton H<sub>a</sub> de l'isomère Z résonne à un champ plus fort

que le proton  $H_a$  de l'isomère E. De plus, la constante de couplage allylique  $^4J_{HaHc}$  est plus élevée pour l'isomère E, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature.(11).

## 2°) Cas des énamines 10 et des autres énamines 11.

Dans ces cas, il n'existe pas de possibilité de chélation et la spectroscopie I.R. est insuffisante pour déterminer la configuration de l'oléfine. L'attribution de la stéréochimie est effectuée à l'aide de la R.M.N. selon les critères suivants:

\* le proton  $H_a$  en cis du groupement électroattracteur



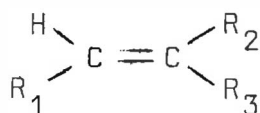
Y est plus déblindé que lorsqu'il est en trans, comme cela a été démontré pour les énamines 11a et 11b (12).

\* cette observation est inversée en ce qui concerne les protons  $H_c$  du groupement méthyle vinylique.

\* la constante de couplage allylique  $^4J_{Ha-Hc}$  des dérivés E est supérieure à celle des dérivés Z (11).

Dans le cas où un seul isomère est obtenu, cette méthode n'est plus applicable et la méthode empirique de Pascual (13) s'est montrée inefficace pour résoudre ce problème, comme cela a été montré pour d'autres composés (13, 14).

A titre d'exemple, nous avons reporté ci-dessous les déplacements chimiques des protons vinyliques des énamines 10 et 11 calculés à l'aide de la formule de Pascual (13) et quelques déplacements chimiques expérimentaux.



$$\delta_H = 5,28 + \sum_i X_i$$

Tableau IV : déplacements chimiques de 10 et 11.

	<u>10Z</u>	<u>10E</u>	<u>11Z</u>	<u>11E</u>
$\delta_H$ calc.	6,29	6,46	6,27	6,83
$\delta_H$ exp.	6,56	6,74	6,52	7,33

Ces valeurs sont largement différentes, néanmoins l'ordre relatif est correct. Un proton vinylique de l'isomère Z résonne à un champ plus fort que le proton correspondant de l'isomère E. Cependant lorsqu'un seul isomère est obtenu dans la synthèse, la comparaison du  $\delta_H$  calculé et du  $\delta_H$  expérimental ne permet pas d'attribuer la stéréochimie de l'énamine.

Au regard des tableaux I et II, nous pouvons remarquer que l'isomère E semble être le composé le plus stable thermodynamiquement lorsque  $Y=COOCH_3$ , quelle que soit l'amine utilisée, tandis que lorsque  $Y=CN$ , l'isomère E est prépondérant si le nucléophile est une amine primaire, l'isomère Z si le nucléophile est une amine secondaire. Ces résultats peuvent s'expliquer en examinant les modèles moléculaires. La molécule devant tendre vers la planéité pour avoir une délocalisation maximale des électrons, il est clair que l'encombrement stérique décroît selon les séquences suivantes, en admettant en première approximation que l'atome d'azote conserve son hybridation quel que soit le (ou les) substituant.

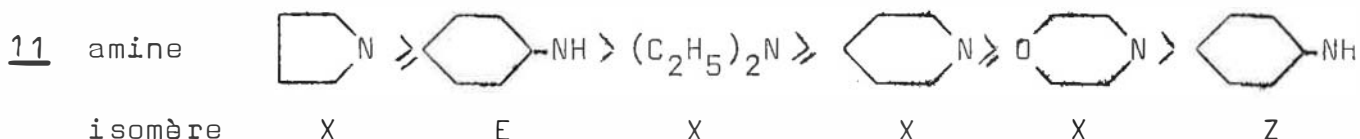
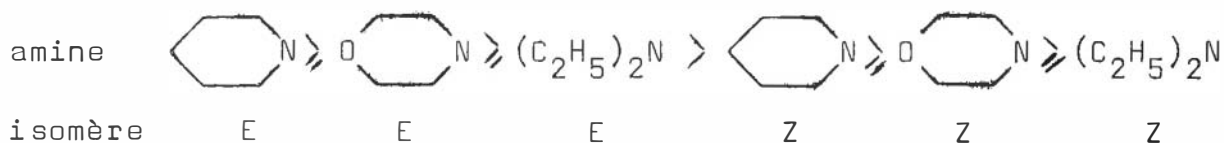
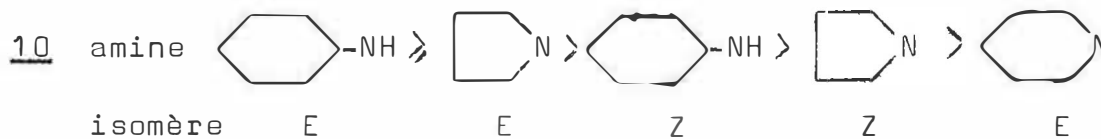
- 10:      énamine secondaire E > énamine secondaire Z  
             énamine tertiaire Z > énamine tertiaire E
- 11:      énamine secondaire Z > énamine secondaire E  
             énamine tertiaire Z >> énamine tertiaire E

Un autre résultat expérimental nous laisse penser que dans la série des énamines 11 ( $Y=COOCH_3$ ), le produit obtenu préférentiellement lors de la substitution nucléophile est l'isomère E. En effet, en examinant le déplacement chimique des différents protons vinyliques des énamines 11, nous pouvons dire que pour toutes les énamines 11c, 11d et 11e le même isomère E ou Z est obtenu puisque, comme nous l'avons signalé précédemment, le déplacement chimique du proton vinylique dépend de la nature de l'amine, et l'ordre suivant

est observé:

$\delta_H$  (base) : pyrrolidine > morpholine ~ pipéridine

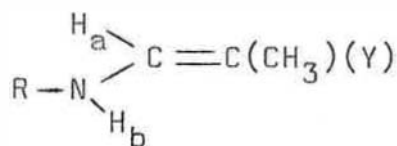
En étendant ce classement et en le comparant à celui des énamines 10, nous pouvons conclure que l'énamine 11 obtenue pure est l'isomère E.



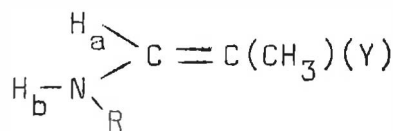
De plus, l'obtention de couple d'isomères Z,E 11, par isomérisation thermique, permet de confirmer cette stéréochimie, comme nous le verrons dans le prochain paragraphe.

3°) Remarque sur la conformation du groupement aminé de 10 ou 11.

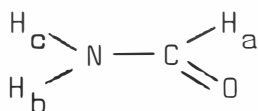
Les énamines 10a, b, c et 11a, b possèdent un atome d'hydrogène  $H_b$  et la constante de couplage  $J_{H_a H_b}$  voisine de 13 Hz indique que ces énamines doivent exister préférentiellement sous la conformation s trans, par analogie avec les constantes de couplage des protons du formamide 14 (15).



s trans



s cis



14

$$J_{H_a H_b} = 13 \text{ Hz}$$

$$J_{H_a H_c} = 2,1 \text{ Hz}$$

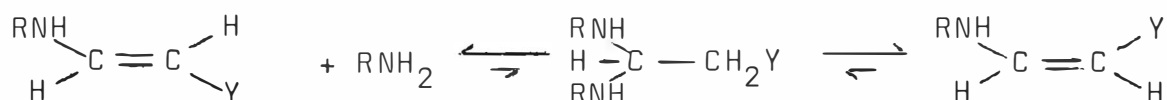


#### IV- ISOMERISATION DES ENAMINES 10 ET 11.

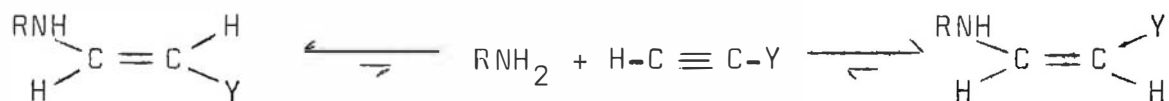
La substitution nucléophile directe est caractérisée par une rétention de configuration (1). Gardner et Coll. (2) ont montré que la substitution nucléophile du  $\beta$  bromométhacrylonitrile se fait avec 95% de rétention. Les tableaux I et II montrent que la géométrie de l'halogénure vinylique n'est pas respectée. Cependant, ces résultats ne sont pas forcément en désaccord avec la stéréospécificité de la réaction puisque les énamines s'isomérisent facilement et les produits obtenus sont les produits thermodynamiques.

Plusieurs mécanismes sont possibles pour expliquer l'isomérisation des énamines secondaires (16, 17, 18):

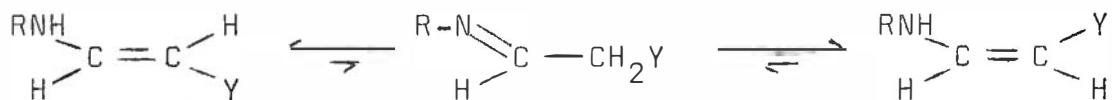
- addition élimination



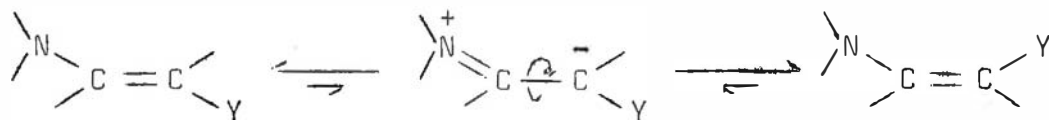
- élimination addition



- réaction intramoléculaire: équilibre imine-énamine



Lorsque l'atome d'azote ne porte pas d'atome d'hydrogène, il a été montré que l'isomérisation pouvait se faire selon un équilibre énamine-ion immonium (17, 19).



Dans la série méthacrylique, tous les mécanismes cités sont possibles à l'exception de l'élimination-addition qui implique l'existence d'un atome d'hydrogène en  $\beta$  du groupement aminé.

De plus, comme nous l'avons vu précédemment, plus le recouvrement du

douplet libre de l'azote avec la double liaison sera important, plus la possibilité d'isomérisation sera grande puisque la formation immonium 12 sera favorisée.

Pour prouver la stéréochimie des énamines obtenues pures, il a été nécessaire, comme nous l'avons vu, d'effectuer des isomérisations thermiques. Les résultats de ces isomérisations figurent au tableau V.

Tableau V: Isomérisation thermique des énamines 10 et 11

n°	<u>10b</u>	<u>10c</u>	<u>10e</u>	<u>10f</u>	<u>11d</u>
E/Z therm.	100/0	100/0	0/100	0/100	100/0
t°C	140-145	120-140	62	90-92	62
durée			5 j.		5 j.
P mm	5	3	760	5	760
E/Z isom.	78/22	53/47	22/78	14/86	72/28

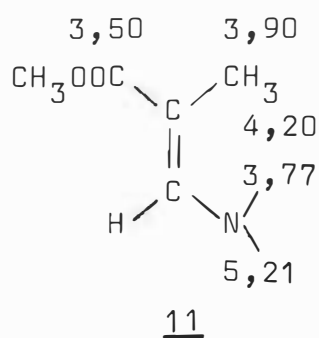
D'après les valeurs des déplacements chimiques du proton vinylique, 10c doit être plus facile à isomériser que 10b, de même 10e par rapport à 10f. Dans le tableau précédent nous constatons bien que 10c s'isomérisse à une température inférieure à 10b. Dans le cas de 10e et de 10f la conclusion est identique: 10e s'isomérisse à 62°C alors que ce traitement est inefficace pour 10f.

#### V- HYDROLYSE DES ENAMINES 10 ET 11.

L'hydrolyse des énamines conduit à des produits différents selon la nature de l'acide utilisé (20).

Avec un acide faible la réaction conduit à un alcool aminé. Par contre avec un acide fort, elle conduit à un aldéhyde par un mécanisme démontré dans le cas d'énamines de la série crotonique (21).

L'hydrolyse des énamines 10 et 11 est immédiate et conduit à un aldéhyde ester ou nitrile 15 caractérisé par infra-rouge et par sa 2,4 dinitrophénylhydrazone 16.



## PARTIE EXPERIMENTALE

### I- MESURES PHYSIQUES

Les indices de réfraction ont été mesurés au réfractomètre de Labbe (Karl Kolb ) thermostatisé à 22°C. Les mesures sont effectuées pour la raie D du sodium.

L'enregistrement des spectres ultra-violet est effectué à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer modèle 402. Les composés sont en solution dans le tétrachlorure de carbone pour spectrophotométrie U.V., à des concentrations de l'ordre de  $10^{-2}$  mole par litre.

Les spectres infra-rouge sont enregistrés à l'aide des spectrophotomètres Perkin Elmer modèle 225 ou 257.

L'enregistrement des spectres de R.M.N. a été réalisé à l'aide des appareils JNM 4H100 et MH 100 (JEOLCO) à 100 MHz.

### II- PREPARATION DES PRODUITS DE DEPART.

Le méthacrylonitrile et le méthacrylate de méthyle sont des produits commerciaux ainsi que toutes les amines utilisées au cours de ce travail.

#### 1°) $\alpha, \beta$ dibromométhacrylate de méthyle et méthacrylonitrile 9

Une solution de brome ( 1 mole) dans 100 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone est ajoutée lentement à température ambiante à l'oléfine ( 1 mole) dissoute dans 200 cm<sup>3</sup> de CCl<sub>4</sub>. La vitesse d'addition de brome doit être réglée de façon à éviter tout échauffement de la solution. A la fin de l'addition du brome, le solvant est évaporé et le résidu est distillé sous pression réduite.

- 9a :  $E_{3\text{mm}} = 57-58^\circ\text{C}$  ,  $n_D^{22} = 1,5230$  ,  $\text{Rdt} = 88\%$  (Litt.(2): 49%)  
 I.R. (film liquide)\*:  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}: 2240 \text{ cm}^{-1}$   
 R.M.N. ( $\text{CDCl}_3, \delta/\text{TMS}$ )\*:  $\text{CH}_3=2,18\text{ppm}$  ,  $\text{CH}_2=$  système AB centré à  $3,94\text{ppm}$  ,  $J_{\text{AB}} = 11 \text{ Hz}$
- 9b :  $E_{3\text{mm}} = 58^\circ\text{C}$  ,  $n_D^{22} = 1,5064$  ,  $\text{Rdt} = 89\%$   
 I.R. (film liquide) :  $\nu_{\text{C=O}}: 1740$   
 R.M.N. :  $\text{CH}_3=2,04$  ,  $\text{OCH}_3=3,86$  ,  $\text{CH}_2=$  système AB centré à  $4,00$  ,  $J_{\text{AB}} = 10 \text{ Hz}$

## 2°) bromométhacrylonitrile 4a

Une solution de une mole de triéthylamine dans  $200 \text{ cm}^3$  de benzène est additionnée au dérivé dibromé 9a (1 mole) dissous dans  $200 \text{ cm}^3$  de benzène. La solution obtenue est abandonnée à température ambiante environ dix heures. La réaction est terminée en portant la solution benzénique à l'ébullition trois heures supplémentaires. Après filtration du sel et évaporation du solvant, un liquide noirâtre est obtenu. Il est purifié par distillation sous pression réduite.

- 4a :  $E_{5\text{mm}} = 38-41^\circ\text{C}$  ,  $n_D^{22} = 1,4967$  ,  $\text{Rdt} = 70\%$  ,  $E/Z = 55/45$   
 I.R. (film liquide) :  $\nu_{\text{C=C}}: 1590-1605$  ,  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}: 2210$   
 R.M.N. :  $\text{H} = 7,19 \text{ (E)}$  ,  $6,88 \text{ (Z)}$  ;  $\text{CH}_3=2,00$  ;  $^4J = 1,3 \text{ Hz}$   
 Litt.(2):  $E_{20\text{mm}} = 50-70^\circ\text{C}$  ,  $\text{Rdt}=71\%$  ,  $E/Z=3/5$

Le rapport E/Z a été obtenu après dosage R.M.N. et dosage par chromatographie en phase vapeur réalisée sur colonne  $\text{QF}_1$  10%, Chrom. W 80%, longueur: 1,5m, température du four:  $115^\circ\text{C}$  , température de l'injecteur:  $180^\circ\text{C}$  , température du détecteur:  $170^\circ\text{C}$  , débit  $\text{N}_2 = 30 \text{ cm}^3/\text{mn}$  , débit  $\text{H}_2 = 25 \text{ cm}^3/\text{mn}$  . Temps de rétention: 4a E : 61s , 4a Z: 94s , 9a: 152s

Le pourcentage en produit dibromé 9a reste inférieur à 5%.

\* : Dans la suite de l'exposé, tous les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et déterminés par rapport au TMS pris comme référence interne, sauf indication contraire. Les fréquences infra-rouge sont données en  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3°) β bromométhacrylate de méthyle 4b

Une solution de 20g de méthylate de sodium dans 200 cm<sup>3</sup> de méthanol est ajoutée lentement à une solution de une demi mole de 9b dissous dans 100 cm<sup>3</sup> de méthanol. Il se produit presque immédiatement un précipité de bromure de sodium. Le mélange est abandonné douze heures à température ambiante et le méthanol est chassé sous pression réduite. Le résidu est étendu d'eau et épuisé à l'éther. Les solutions étherées sont rassemblées et séchées sur sulfate de sodium anhydre. Après filtration et évaporation de l'éther, le produit 4b brut est distillé sous pression réduite. Il est bon de conserver ce produit en présence de traces d'hydroquinone.

4b :  $E_{5mm} = 42^{\circ}C^*$  ,  $n_D^{22} = 1,4874$  , Rdt = 90% , E/Z = 100/0  
 I.R. (film liquide) :  $\nu_{C=C} = 1612$  ,  $\nu_{C=O} = 1720-1744$   
 R.M.N. (CDCl<sub>3</sub>) : H(E) = 7,60 , CH<sub>3</sub> = 1,96 ,  $^4J = 1,2$  Hz  
 C.P.V. : mêmes conditions que 4a  
 temps de rétention : 77s

170s pour 9b (moins de 5%)

\* : ce composé doit être purifié sous pression relativement faible, en effet, en l'absence d'hydroquinone et sous une pression de 35 mm de mercure nous avons observé une polymérisation très rapide et très fortement exothermique qui a produit une explosion de l'appareillage à distiller.

## III- Préparation des énamines 10 et 11.

### 1°) Méthode générale de préparation.

Une solution de 2/10 de mole d'amine dans 30 cm<sup>3</sup> de solvant est ajoutée lentement à 1/10 de mole de dérivé β bromé 4 dissous dans 20 cm<sup>3</sup> de solvant. La solution résultante est alors abandonnée à température ambiante. L'avancement de la réaction est contrôlé par pesée du sel qui précipite. Lorsque la formation de sel n'évolue plus dans le temps, le solvant est distillé sous pression réduite. Lorsque l'énamine n'est pas solide, le résidu huileux obtenu est distillé sous pression réduite. Si l'énamine est solide à température ambiante, elle est recristallisée dans de l'éthanol à 95%.

Lorsque les synthèses sont effectuées à la température de l'ébullition du solvant, le mode opératoire est identique.

Si le dérivé bromé est le dérivé  $\alpha, \beta$  dibromé, un mode opératoire identique est utilisé, mais dans ce cas il convient de prendre 3/10 de mole d'amine pour effectuer à la fois la déshydrohalogénéation et la substitution nucléophile. Il est préférable d'ajouter les amines secondaires au substrat très lentement car la déshydrohalogénéation est très rapide et très exothermique.

## 2°) Enamines 10 et 11 obtenues.

Les caractéristiques physiques des énamines 10 et 11 ainsi que les modes opératoires employés sont résumés dans les tableaux VII et VIII. Les analyses centésimales figurent au tableau IX.

## IV - PRODUITS D'HYDROLYSE DES ENAMINES 10 ET 11

### 1°) Obtention des aldéhydes 15

Une solution d'acide sulfurique N ( $20 \text{ cm}^3$ ) est ajoutée à 5g d'énamine 10 ou 11. La solution acide obtenue est épuisée à l'éther. Les solutions éthérées sont rassemblées, neutralisées et séchées sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation de l'éther l'huile obtenue est caractérisée à l'aide de l'infra-rouge.

$\nu_{\text{C=O}}$ : 1736

### 2°) 2,4 dinitrophénylhydrazones 16

La solution sulfurique précédente est remplacée par une solution alcoolique acide de 2,4 di-nitrophénylhydrazine ( $250 \text{ cm}^3$  d'alcool éthylique,  $20 \text{ cm}^3$  d'acide sulfurique concentré, 4g de 2,4 di-nitrophénylhydrazine,  $130 \text{ cm}^3$  d'eau). Les hydrazones correspondantes précipitent immédiatement. Après filtration et recristallisation dans l'éthanol à 95%, les composés 16a et 16b sont obtenus purs.

16a : F=131°C , Rdt=78%

analyse  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_4$

	C	N	O
calc. %	45,62	26,61	24,33
tr. %	45,76	26,32	24,40

16b : F=76°C , Rdt=83%

analyse  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$

	C	N	O
calc. %	44,59	18,92	32,43
tr. %	44,70	18,78	32,47

TABLEAU VII

Constantes physiques des énamines 10

Réf	Produit de départ	solvant	durée jours	rendement (brut)	F°C	E °C/mm	E/Z R.M.N.	n <sub>D</sub> <sup>22</sup>
10a	4a	CH <sub>3</sub> CN	70	67	68		100/0	
10b	9a	EtOH	72	72	60	140-145/5	78/22	
	4a	CH <sub>3</sub> CN	30	60	98		100/0	
10c	9a	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	55	53	34	120-140/3	53/47	
	4a	CH <sub>3</sub> CN	60	80			100/0	
10d	4a	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2	100		128/5	11/89	1,5357
10e	4a	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	45	97	60		0/100	
10f	4a	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5			90-92/5	14/86	1,5380
	4a	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5		22		0/100	
10g	4a	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	40	45		100/5	10/90	1,5305









## TABLEAU VIII

Constantes physiques des énamines 11

Réf	Produit de départ	solvant	durée jours	rendement (brut)	F°C	E °C/mm	E/Z R.M.N.	<sup>22</sup> n <sub>D</sub>
11a	9b	EtOH	30	65		100-140/2	64/36	1,5220
	4b	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	62	82		130-140/5		1,5220
11b	4b	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	60	76				
11c	4b	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10	70		155/3	100/0	1,5363
11d	4b	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	40	95	58		100/0	
	9b	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	45	50	57	100-120/2	100/0	
11e	4b	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	60	78	21	115-120/2	100/0	1,5356
11f	4b	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	60	45		100/5	10/90	1,5047

TABLEAU IX

Analyse élémentaire des énamines 10 et 11  $\text{>N-CH=C}\begin{matrix} \text{Y} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

$\text{>N-}$	Y	Formule brute	C%		N%		O%	
			calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
tBuNH	CN	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2$	69,56	69,29	20,14	19,78	-	-
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}$	CN	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$	73,17	72,53	17,07	16,79	-	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}$	CN	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$	76,74	76,43	16,27	16,10	-	-
	CN	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$	72,00	72,03	18,66	18,85	-	-
	CN	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	63,15	62,62	18,42	18,46	10,62	10,92
	CN	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$	70,58	70,53	20,58	20,46	-	-
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}$	COOCH <sub>3</sub>	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	67,00	66,66	7,10	6,82	16,24	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}$	COOCH <sub>3</sub>	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	70,24		6,82		15,61	
	COOCH <sub>3</sub>	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	65,57	65,63	7,65	8,01	17,48	17,80
	COOCH <sub>3</sub>	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$	58,38	58,14	7,56	7,68	25,94	25,91
	COOCH <sub>3</sub>	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$	63,90	63,60	8,28	8,00	18,93	19,23
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	COOCH <sub>3</sub>	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_2$	63,16	63,32	8,19	8,01	18,71	18,45

## CHAPITRE II

### SUBSTITUTION NUCLEOPHILE EN SERIE METHACRYLIQUE

#### PAR DES NUCLEOPHILES DIVERS

### PARTIE THEORIQUE

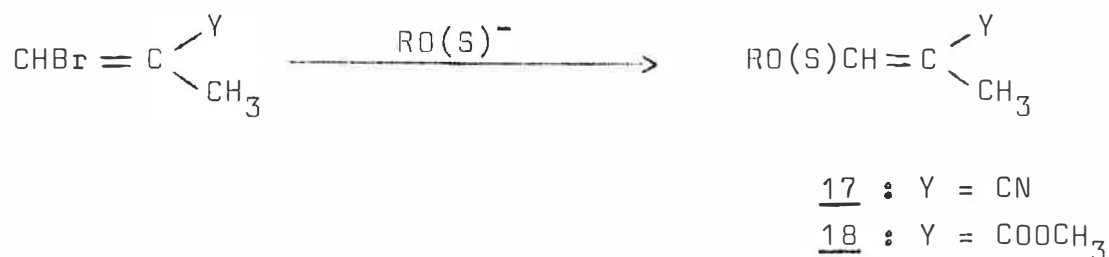
Afin de généraliser l'étude des réactions de substitution nucléophile en série méthacrylique, nous avons utilisé divers nucléophiles tels que les alcoolates, les thiolates, les phosphines et les azotures conduisant respectivement aux éthers, thioéthers vinyliques, sels de phosphonium et azides vinyliques.

#### I- SYNTHESE D'ETHERS ET DE THIOETHERS VINyliQUES.

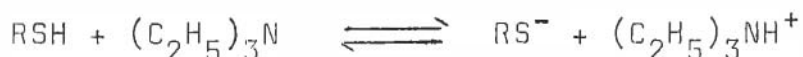
Les éthers ou thioéthers vinyliques, comme les énamines, ont été utilisés dans les réactions dipolaires 1,3 et sont classés dans la catégorie des oléfines riches en électrons (24). Dans le cadre général de l'addition des azides organiques sur les oléfines activées par un groupement électroattracteur et par un groupement électrodonneur, nous nous sommes proposés de préparer quelques éthers et thioéthers vinyliques en utilisant les dérivés  $\beta$  bromés 4 décrits au chapitre précédent.

### 1°) Synthèse et caractérisation des éthers et thioéthers vinyliques.

Les éthers ou thioéthers vinyliques 17 et 18 sont préparés selon le schéma réactionnel suivant:



Les nucléophiles sont, soit un alcoolate de sodium, soit un mélange thiol-amine.



L'examen des spectres de RMN des produits bruts de la réaction montre que seuls les produits de substitution sont obtenus, même dans le cas où le rapport substrat/base est supérieur à un.

Les caractéristiques spectroscopiques des composés 17 et 18 figurent au tableau X. Les spectres infra-rouge et RMN présentent des caractéristiques analogues à ceux des énamines 10 et 11 à savoir: en infra-rouge une bande d'absorption du groupement carbonyle ou du groupement nitrile; en RMN les spectres sont caractérisés par des signaux dus au proton vinylique, au groupement méthyle vinylique et au squelette du nucléophile.

### 2°) Remarques concernant la synthèse de 17 et 18.

Les composés 17 et 18 ont tous été purifiés par distillation sous pression réduite ce qui a entraîné une isomérisation Z/E. De ce fait, une fois de plus, nous n'avons pu mettre en évidence la rétention de configuration de la réaction de substitution nucléophile directe observée par Gardner et Coll. en série méthacrylique (2). (Il faut noter que la rétention de configuration n'a pas été observée non plus sur les produits bruts réactionnels, les produits ayant pu s'isomériser entre la synthèse et la spectrographie RMN).

Il est à noter que lorsque l'éthanol est utilisé comme solvant, il se produit une transestérification et les composés 18 Z et E correspondants sont obtenus en mélange avec 19.

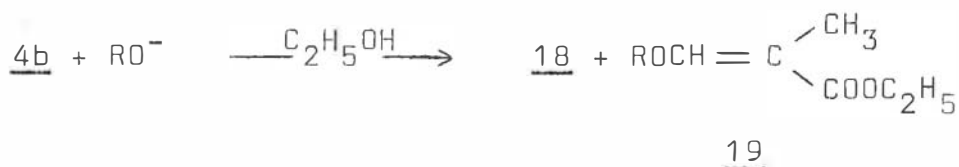
TABLEAU X

Caractéristiques spectroscopiques de 17 et 18  $\text{RO(S)CH=C} \begin{matrix} \text{Y} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

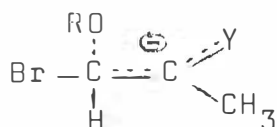
n°	RO(S)	Y	I.R.		R.M.N.			
			$\nu_{\text{CN}}$ ou $\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{O}$	$J_{\text{ab}}$ (Hz)
17a	$\text{CH}_3\text{O}$	CN			6,61	1,76	-	1,5 Z
					6,71	1,73	-	1,5 E
17b	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	CN	2200	1650	6,32	1,84	-	1,2 Z
					6,62	1,84	-	1,5 E
17c	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	CN	2240	1660	*	1,90	-	1,3 Z
						1,84	-	1,5 E
17d	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$	CN	2206	1585	6,90	1,92	-	1,3 Z
					7,08	1,88	-	1,5 E
18a	$\text{CH}_3\text{O}$	$\text{COOCH}_3$	1738	1648	7,26	1,98	3,64	1,5 Z
					7,50	1,98	3,64	1,5 E
18b**	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{COOC}_2\text{H}_5$	1710	1650	7,24			Z
					7,40			E
18c**	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	$\text{COOCH}_3$	1702	1621	7,22	1,98	3,60	1,6 Z
					7,44	1,98	3,60	1,6 E
18d**	$p.\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O}$	$\text{COOC}_2\text{H}_5$	1714	1610	7,50	2,00		
18e	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$	$\text{COOCH}_3$	1710	1585	7,68	1,95	3,68	1,1

\* : signal dans le massif benzénique

\*\* : transestérification partielle ou totale



Comme dans le cas des énamines, nous avons constaté que la série où Y est une fonction nitrile est plus réactive que la série où Y est une fonction ester. Nous avons de même constaté qu'un solvant aprotique accélère fortement la réaction. En effet, la réaction de l'ion thiophénate avec 4a est instantanée dans l'acétonitrile alors que dans l'éthanol, utilisé comme solvant, la réaction n'atteint qu'un rendement de 70% après deux mois. Ce résultat ne peut s'expliquer que par une augmentation de la nucléophilie de  $RS^-$  dans un solvant non protique (car le nucléophile est chargé, et du fait de la dispersion de charge dans le complexe 13 bis nous devrions avoir une diminution de la réactivité dans ce solvant dipolaire).



13 bis

### 3°) Stéréochimie des composés 17 et 18.

La stéréochimie des éthers et thioéthers vinyliques 17 et 18 a été déterminée par RMN selon les mêmes critères que pour les énamines 10 et 11:

- le proton en cis du groupement électroattracteur Y est plus déblindé que lorsqu'il est en trans.
- cette observation est inversée en ce qui concerne les protons du groupement méthyle vinylique.
- la constante de couplage allylique des isomères E est supérieure à celle des isomères Z.

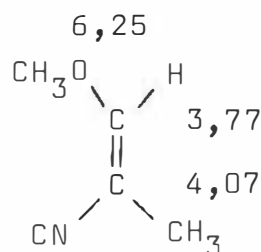
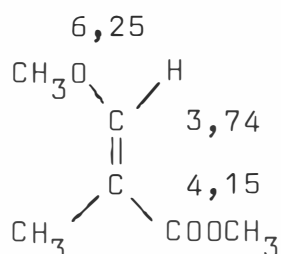
La formule empirique de Pascual (13) n'est pas applicable aux oléfines 17 et 18 comme nous pouvons le voir dans le tableau XI.

Tableau XI: Déplacements chimiques des protons vinyliques de 17 et 18.

	<u>17Z</u>	<u>17E</u>	<u>18Z</u>	<u>18E</u>
$\delta_H$ calc.	6,78	6,95	6,76	7,32
$\delta_H$ exp.	6,61	6,71	7,25	7,40

#### 4°) Densité électronique

Les densités électroniques calculées selon la méthode INDO sont les suivantes pour les oléfines 17 et 18.

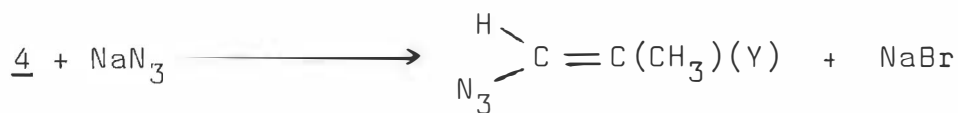


## II- SUBSTITUTION A L'AIDE DE L'ION AZOTURE.

La substitution nucléophile est une méthode de synthèse des vinylazides (25). En général, une rétention de configuration marquée est observée dans cette réaction, ce qui est un indice pour dire que la réaction suit un mécanisme de substitution nucléophile directe.

### 1°) Synthèse des vinylazides.

Les vinylazides 20 sont obtenus par action de l'azoture de sodium sur les dérivés  $\beta$  halogénés 4, à la température ambiante.



20a: Y=CN

20b: Y=COOCH<sub>3</sub>

Après différents essais de solvants (éther, méthanol aqueux, méthanol aqueux basique, D.M.F.) nous avons choisi le mélange acétone-eau (90/10) où le produit est le plus facilement récupéré.

ble, bien que la réaction soit relativement lente puisque le nucléophile est solvato dans ce solvant protique. Des essais de synthèse réalisés à la température de l'ébullition de ce solvant conduisent à des mélanges goudronneux qui n'ont pas été identifiés.

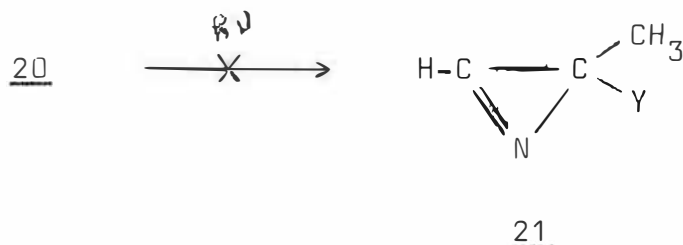
Les caractéristiques des vinylazides 20 sont les suivantes:

20a: I.R. ( film liquide ):  $\nu_{C\equiv N}$ : 2218 ,  $\nu_{C=C}$ : 1616 ,  $\nu_{N_3}$ : 2118  
R.M.N. (  $CDCl_3$  ):  $H_{\text{vin}}$ : 6,90-7,15 ,  $CH_3$ : 2,03-1,82

20b: F= 64°C

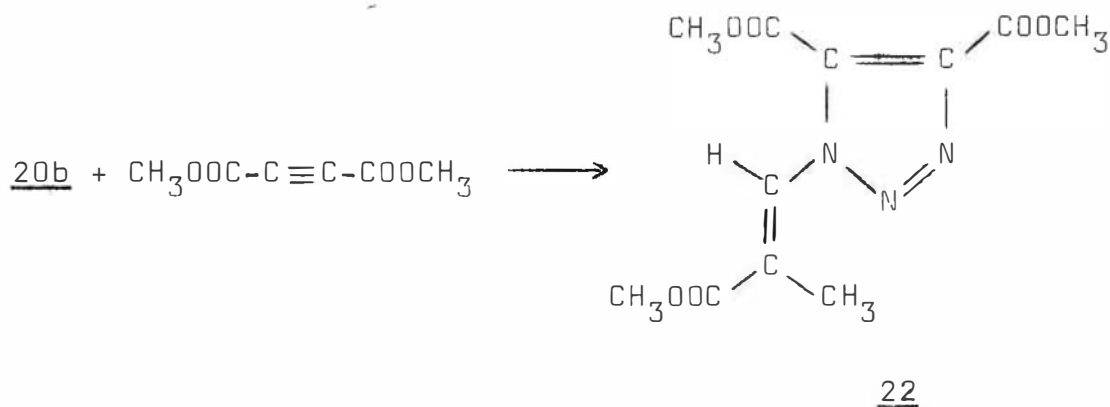
I.R. ( nujol ):  $\nu_{C=O}$ : 1718 ,  $\nu_{C=C}$ : 1630 ,  $\nu_{N_3}$ : 2110  
R.M.N. (  $CDCl_3$  ):  $H_{\text{vin}}$ : 7,45 ,  $CH_3$ : 1,77 ,  $CH_3O$ : 3,73 ,  $J_{ab}$ : 1,4Hz

La photolyse de ces azides ne conduit pas aux azirines 21 mais à des polymères non identifiés.



## 2°) Addition de 20 à l'acétylène dicarboxylate de méthyle.

Les azides organiques s'additionnent aisément à l'acétylène dicarboxylate de méthyle pour conduire au triazole correspondant (26). L'azide 20b additionné à ce même dipolarophile permet la synthèse du vinyl-1-triazole 22.





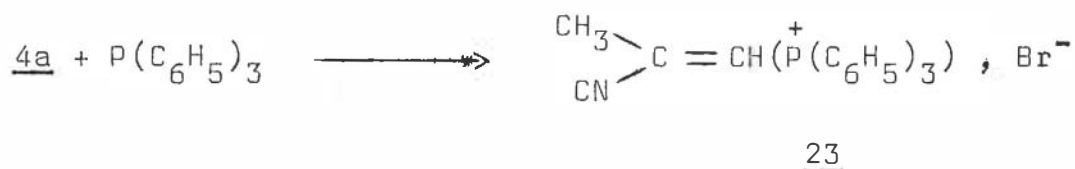
Les caractéristiques spectroscopiques du triazole 22 sont les suivantes:

I.R. ( nujol ):  $\nu_{C=C}$ : 1560 ,  $\nu_{C=O}$ : 1741

R.M.N. (  $CDCl_3$  ): H: 8,16 ,  $CH_3$ : 2,22 ,  $CH_3O$ : 3,88-4,00-4,04  
 $J_{ab}$ : 2 Hz

### III- SUBSTITUTION A L'AIDE DES PHOSPHINES.

L'une des méthodes de synthèse des sels de phosphonium est la substitution d'un halogène par une phosphine (27). Le sel de phosphonium 23 est obtenu par addition de la triphénylphosphine sur le dérivé  $\beta$  bromé 4a en solution benzénique à l'ébullition.



Les caractéristiques spectroscopiques de 23 sont les suivantes:

I.R. ( nujol ):  $\nu_{CN}$ : 2220 ,  $\nu_{C=C}$ : 1604

R.M.N. (  $D_2O$ , TMS ext ): H: 6,11-6,39 ,  $CH_3$ : 4,74 ,  $J_{ab}$ =5,1 Hz ,  
 $J_{PH}$ = 27 Hz.

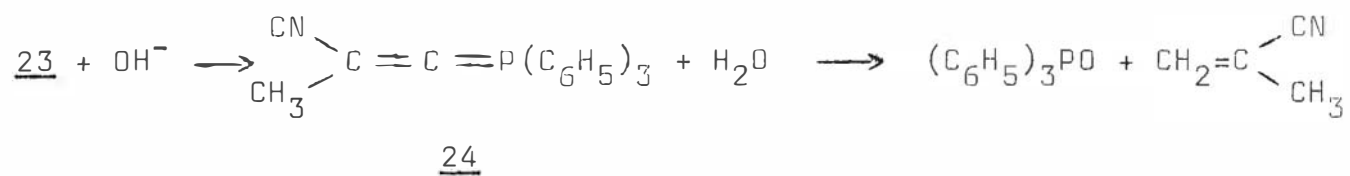
Le sel de phosphonium correspondant à 4b (  $Y=COOCH_3$  ) n'a pas été obtenu dans ces conditions. Contrairement aux travaux de Pattenden et Coll. (28) les produits de départ ne sont pas récupérés, mais une gomme élastique partiellement soluble dans l'eau, donnant une solution acide, est obtenue. La même observation a été effectuée en additionnant la tributylphosphine aux dérivés 4 dans les mêmes conditions.

L'action d'une base ( NaOH 0,01N ) sur 23 conduit à l'oxyde de phosphine et au méthacrylonitrile, identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques ( CPV, RMN, IR ).

L'hydrolyse peut s'expliquer selon deux mécanismes différents:

- hydrolyse directe du sel de phosphonium comme Wilson et Coll. l'ont déjà observée(29).

- passage par un allylidène phosphorane 24 (30):



## PARTIE EXPERIMENTALE

### I- SYNTHÈSE DES ETHERS ET THIOETHERS VINyliQUES 17 ET 18.

#### 1°) Synthèse des thioéthers vinyliques 17d et 18e

Un mélange stœchiométrique (0,2 mole) de thiophénol, de triéthylamine et de dérivé  $\beta$  bromé 4 est dissous dans 75 cm<sup>3</sup> de solvant (CH<sub>3</sub>CN pour 17d et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH pour 18e). Le précipité de sel d'amine produit est filtré, le filtrat obtenu dissous dans de l'éther et après plusieurs lavages à l'eau la solution étherée est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation de l'éther, les produits bruts sont alors purifiés par distillation sous pression réduite. Les constantes physiques de 17d et 18e figurent au tableau XII.

#### 2°) Synthèse des éthers vinyliques 17.

Une solution de 0,1 mole d'alcoolate de sodium dans l'alcool éthylique (sauf pour 17a où le solvant est l'alcool méthylique) est ajoutée peu à peu à une solution alcoolique de dérivé  $\beta$  bromé 4a (0,1 mole). Il se produit rapidement un précipité blanc de bromure de sodium. Le rendement de la réaction est suivi par pesée du sel précipité. L'alcool est ensuite chassé, le résidu lavé plusieurs fois à l'eau. Les extraits étherés obtenus précédemment sont séchés et l'éther est évaporé. Les éthers 17 sont alors distillés sous pression réduite. Les constantes physiques des composés 17 sont rassemblées au tableau XII.

#### 3°) Synthèse des éthers vinyliques 18.

Les réactions réalisées dans l'éthanol conduisent à un mélange d'esters méthylique et éthylique, à la suite de transesté-

TABLEAU XII : Constantes physiques et conditions opératoires pour les composés 17 et 18  $\text{RO(S)CH=C} \begin{matrix} \text{Y} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

n°	R(S)	Y	solvant	durée jours	Rdt %	E°C/mm	$n_D^{22}$	E/Z RMN
17a	CH <sub>3</sub> O	CN	CH <sub>3</sub> OH	1	-	182-183 202-203	- 1,4498	100/0 0/100
17b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	20	82	78-80/3	1,4488	85/15
17c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	CN	CH <sub>3</sub> OH	30	80	100-120/5	1,5409	
17d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	immédiat	90	210-215	1,5220	75/25
18a	CH <sub>3</sub> O	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	20	72	46-48/3	1,4260	50/50
18b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	COOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	25	65	90-92/18		*
18c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	COOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	15	57	59-62/3		*
18d	p.ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O	COOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	15	53	61-70/3		*
18e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	3	70	80-100/1	1,5974	

\* : transestérification partielle ou totale.

rification. De ce fait les composés n'ont pu être purifiés avec les moyens à notre disposition.

La méthode générale de synthèse est identique à celle utilisée pour la synthèse de 17.

## II- SYNTHESE DES AZIDES VINyliQUES 20.

### 1°) Obtention des azides 20.

0,1 mole d'azoture de sodium et 0,1 mole de dérivé  $\beta$  bromé 4 sont dissoutes dans 150 cm<sup>3</sup> d'un mélange acétone-eau dans le rapport 9/1. Après trois mois à température ambiante, 20b précipite. Ce composé est alors recristallisé dans l'alcool méthylique. L'azide 20a ne précipite pas, le solvant est chassé et une huile jaune est obtenue. Malgré de nombreux essais de purification 20a n'a pu être obtenu solide et pur.

20b: Rdt: 45% , F=64°C

analyse: C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	C	N	O
calc. %	42,55	29,79	22,69
tr. %	42,63	28,40	22,79

### 2°) Obtention du triazole 22.

L'azide 20b et l'acétylène dicarboxylate de méthyle sont dissous en quantité stœchiométrique (0,01 mole) dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther. Après vingt jours de réaction à température ambiante, le triazole 22 précipite après évaporation du solvant et refroidissement. Il est purifié par recristallisation dans l'alcool éthylique.

22: Rdt: 62% , F=152°C

analyse: C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	C	N	O
calc. %	46,64	14,84	33,92
tr. %	46,66	14,82	33,68

## III- SYNTHESE DU SEL DE PHOSPHONIUM 23.

### 1°) Obtention de 23.

Dans 500 cm<sup>3</sup> de benzène sont dissoutes 0,3 mole de triphénylphosphine et 0,3 mole de dérivé  $\beta$  bromé 4a. Après trois jours à la température de l'ébullition du benzène, le sel 23 commence à précipiter. Après huit jours, le rendement est de 63% et il n'évolue pratiquement plus dans le temps.

Le solide obtenu est souillé de triphénylphosphine. Il convient de le laver de nombreuses fois avec de l'éther bouillant pour éliminer cette impureté. Le sel 23 n'a pu être recristallisé, sa pureté est donc relativement discutable.

23: Rdt: 63% , F= 248°C

analyse:  $C_{22}H_{19}NPBr$  :

	C	H	N
calc. %	64,71	4,66	3,41
tr. %	64,12	4,69	3,09

## 2°) Hydrolyse de 23.

Le sel de phosphonium 23 est soluble dans l'eau en donnant une solution acide. Une solution de soude diluée (0,01 N) est alors ajoutée jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de huit. Il se produit immédiatement un précipité jaune qui vire instantanément au brun. Après filtration, ce composé se révèle être de l'oxyde de phosphine. La solution aqueuse est extraite à l'éther. Après séchage des extraits étherés, le solvant est chassé et le résidu est du méthacrylonitrile. Ces deux composés ont été caractérisés par comparaison avec des échantillons authentiques.

Oxyde de phosphine: F = 156°C

I.R. (nujol):  $\nu_{C=C}$ : 1595  $cm^{-1}$  ,  $\nu_{P=O}$ : 1301  $cm^{-1}$

analyse:  $C_{18}H_{15}PO$ :

	C	H	P
calc. %	77,69	5,39	11,15
tr. %	77,46	5,46	11,13

Méthacrylonitrile: comparé à du méthacrylonitrile commercial par chromatographie en phase gazeuse.

colonne: QF1 10%, Chrom.W 80%, longueur: 1,50m, four: 115°C,  
injecteur: 150°C, détecteur: 150°C

DEUXIEME PARTIE

REACTIVITE DES OLEFINES VIS A VIS DES AZIDES ORGANIQUES

DECOMPOSITION DES TRIAZOLINES OBTENUES

## INTRODUCTION

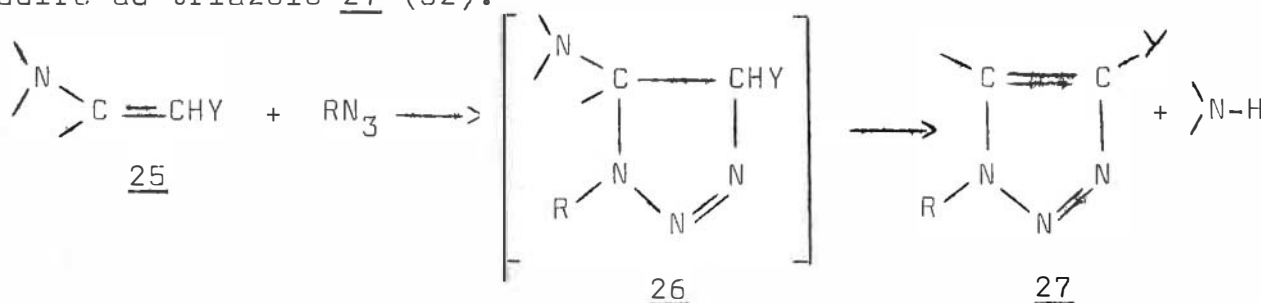
Les cycloadditions dipolaires 1,3 ont connu un très grand développement, tant du point de vue expérimental que du point de vue théorique, depuis les premiers travaux de Huisgen et de ses collaborateurs (31).

Ces additions présentent un certain nombre de propriétés bien connues maintenant:

- addition concertée mais pas obligatoirement synchrone: les deux liaisons se forment en même temps mais pas forcément à la même vitesse.

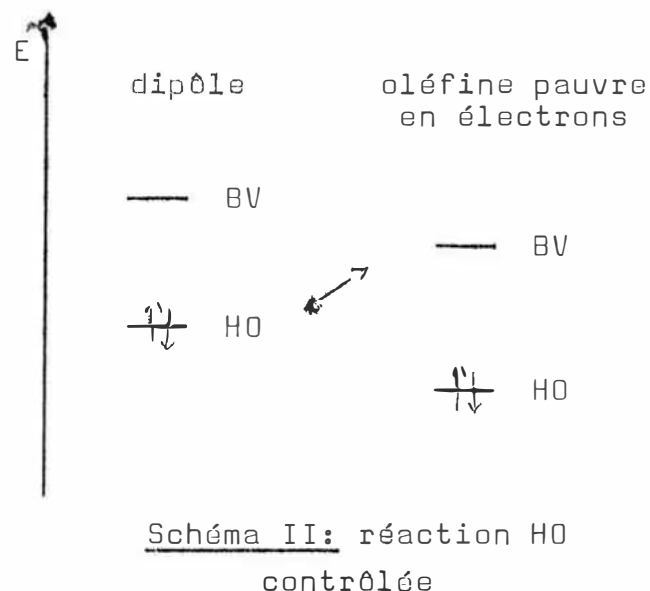
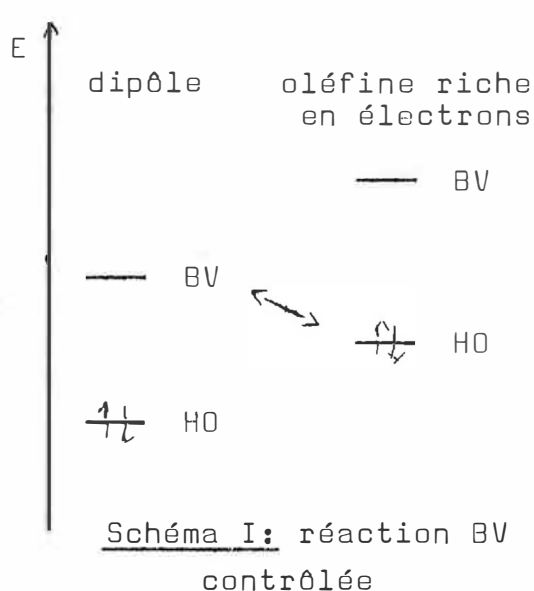
- addition cis du type ( $\pi_{4s}-\pi_{2s}$ ) permise thermiquement par les règles de Woodward-Hoffmann et peu probable photochimiquement (la configuration de l'oléfine se conserve au cours de la cycloaddition).

L'addition des différentes classes de dipôles a été étudiée mais presque exclusivement sur des oléfines substituées soit par un groupement électrodonneur, soit par un groupement électroattracteur. Les oléfines portant à la fois un groupement électrodonneur et un groupement électroattracteur activants ont été relativement peu étudiées. En particulier, l'addition des azidobenzènes n'a été réalisée que sur les énamines 25 portant un atome d'hydrogène en  $\alpha$  du groupement activant Y. La triazoline 26 attendue n'est jamais isolée, elle élimine spontanément une molécule d'amine pour conduire au triazole 27 (32).





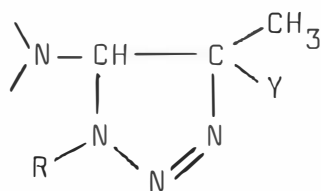
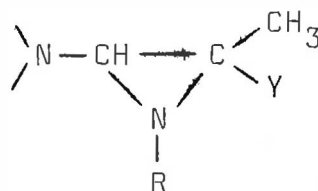
Afin de préciser l'influence des substituants du dipolarophile sur la réactivité des azides, nous avons étudié l'addition de quelques arylazides ainsi que celle des benzyl, benzoyl et tosyl azides, aux énamines 10 et 11 et aux éthers et thioéthers vinyliques 17 et 18. Ces composés, portant à la fois un substituant donneur et un substituant attracteur, peuvent se comporter a priori comme des dérivés méthacryliques substitués ou comme des énamines ou éthers vinyliques substitués. La cycloaddition dipolaire 1,3 est une réaction qui se fait sous contrôle frontalier et il est admis qu'une oléfine riche en électrons ( énamines ou énamines substituées ) s'additionne aux azides selon une réaction B.V. contrôlée ( schéma I: interaction entre les orbitales frontières: basse vacante de l'azide et haute occupée de l'oléfine ). Tandis qu'une oléfine pauvre en électrons ( dérivés méthacryliques par exemple ) s'additionne aux azides selon une réaction H.O. contrôlée ( schéma II: interaction entre les orbitales frontières: haute occupée de l'azide et basse vacante de l'oléfine ) (33).



Il nous a paru intéressant d'apporter un support théorique à nos résultats expérimentaux en effectuant des calculs dans le cadre de la théorie des perturbations.

La décomposition des triazolines a fait l'objet de nombreux travaux. Les principaux produits obtenus par thermolyse ou par photolyse sont des aziridines, des aniles, des énamines ou des triazoles (34).

Les triazolines 28 attendues dans la réaction d'addition des azides aux énamines 10 et 11 ne possèdent pas d'hydrogène en  $\alpha$  du groupe-

2829

ment Y et de ce fait l'élimination d'amine n'est pas possible. Les composés 28 étant relativement stables, nous avons étudié leurs décompositions thermique et photochimique, dans le but d'obtenir des aminoaziridines activées 29.

Cette partie est divisée en deux chapitres: le premier traite de la synthèse des amino-5 cyano ( ou carbométhoxy)-4 tria-zolines. Leur décomposition thermique ou photochimique fait l'objet du second chapitre.

## CHAPITRE I

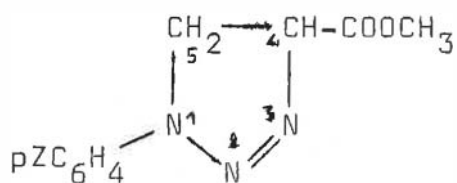
### SYNTHESE D'AMINO-5, CYANO (OU CARBOMETHOXY)-4 TRIAZOLINES

#### PARTIE THEORIQUE

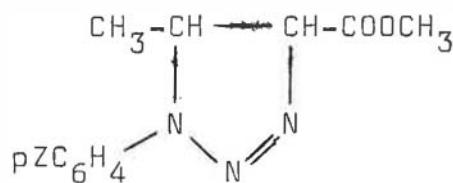
Après avoir rappelé brièvement les résultats de la littérature nous étudierons les problèmes se rapportant à la synthèse des amino-5, cyano (ou carbométhoxy)-4 triazolines.

#### A- RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS RELATIFS A L'ADDITION DES AZIDES ORGANIQUES AUX OLEFINES.

L'addition des azidobenzènes à divers esters, nitriles et cétones  $\alpha$  éthyléniques substitués par des groupements aliphatiques a été étudiée en particulier par Huisgen et Coll. (24). Les azidobenzènes s'additionnent à des dipolarophiles dissymétriques tels que l'acrylate ou le crotonate de méthyle pour donner les triazolines 30 et 31.

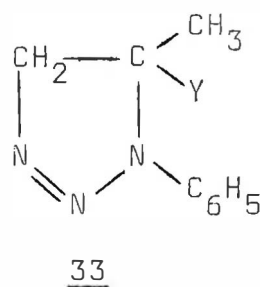
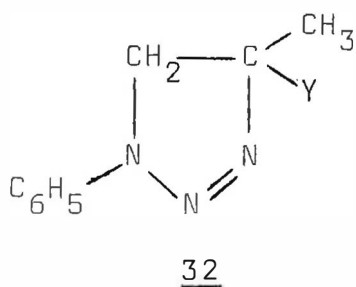


30

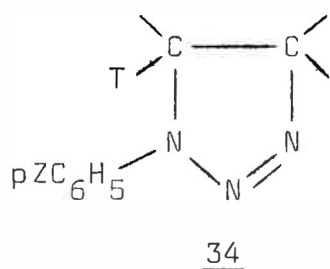


31

D'une manière générale l'addition est unidirectionnelle et le groupement activant substitue le carbone 4 de la triazoline obtenue. Toutefois, dans le cas du méthacrylonitrile et du méthacrylate de méthyle, deux sens d'addition sont observés et les triazolines 32 et 33 sont obtenues (35).



Par contre, les triazolines 34 obtenues lors de l'addition d'azidocomposés aux énamines ou éthers vinyliques ( 36, 37, 38 ) sont substituées en position 5 par le groupement électroattracteur T.



L'orientation de l'addition a été relativement bien expliquée à l'aide de la chimie théorique. En particulier le calcul de l'énergie de perturbation rend très bien compte de l'orientation (39). Mais les résultats concernant la réactivité sont encore très qualitatifs ( 40, 41, 42 ).

## B- ADDITION D'AZIDES ORGANIQUES AUX ENAMINES 10 ET 11.

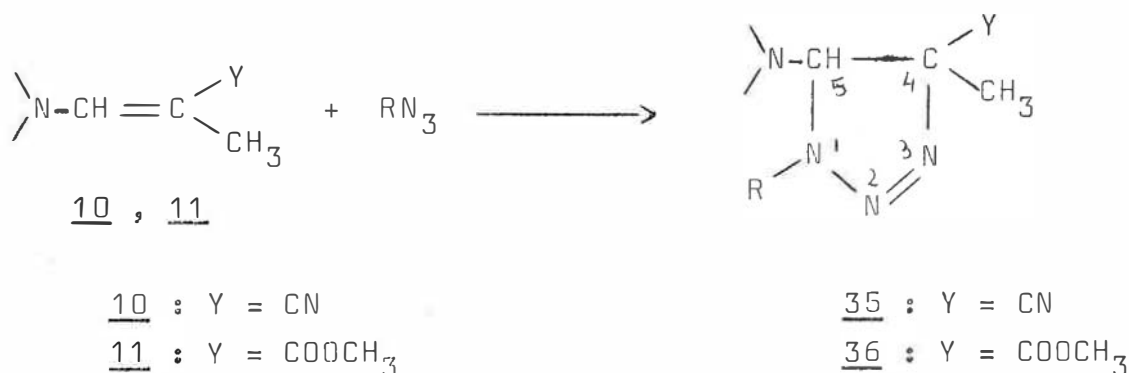
### I- SYNTHÈSE DES TRIAZOLINES.

Nous ne considérerons dans ce chapitre que les réactions avec les azidobenzènes et le benzylazide. En effet, le tosyl et le benzoylazide ne conduisent pas à des triazolines stables, elles se décomposent spontanément. La réaction est très rapide à température ambiante, caractéristique qui sera utilisée pour

discuter de la réactivité des azides organiques vis à vis des énamines 10 et 11.

Les azides utilisés sont les p.nitro, p.bromo, p.méthoxy, p.méthylphénylazides, le phénylazide et le benzylazide.

Les cycloadditions ont été effectuées en général sans solvant à 22° et à 62°C. La diminution de l'intensité de la bande d'absorption infra-rouge  $\nu_{N_3}$  vers  $2200\text{ cm}^{-1}$ , permet de suivre l'avancement de la réaction. Dans chaque cas le produit final est une triazoline unique, 35 ou 36.



Les constantes spectroscopiques des triazolines 35 et 36 obtenues figurent au tableau XIII, les modes opératoires au tableau XIV. Les spectres R.M.N. sont caractérisés par un signal vers 5 ppm dû au proton  $H_5$ , un signal entre 1,5 et 2 ppm dû au groupement méthyle; les autres signaux étant attribuables au squelette des groupements aminés, aux aryles et au méthyle de la fonction ester. Le proton cyclique  $H_5$  résonne à un champ plus faible lorsqu'il est en position cis du groupement attracteur Y. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque le cycle triazoline doit être pratiquement plan. En infra-rouge les spectres présentent une bande caractéristique, dans le cas de 36 elle est attribuable à la vibration  $\nu_{C=O}$  vers  $1740\text{ cm}^{-1}$ , dans le cas de 35 elle est attribuable à la vibration  $\nu_{C\equiv N}$  vers  $2100\text{ cm}^{-1}$ . L'ultra-violet montre une large bande vers 280 nm ( $\epsilon = 11500$ ) attribuable à l'enchaînement  $-N=N-N$  (43).

L'examen des tableaux XIII et XIV montre, en outre, l'ordre de réactivité apparent des azides étudiés. La réactivité décroît selon l'ordre:

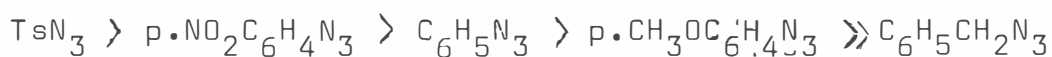
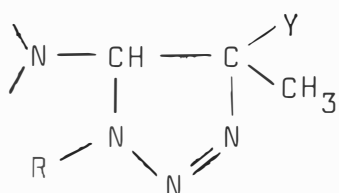


TABLEAU XIII

Caractéristiques spectroscopiques des triazolines 35 et 3635 : Y = CN36 : Y = COOCH<sub>3</sub>












n°	R		IR (nujol)	RMN(CDCl <sub>3</sub> , δ/TMS)		
			ν C≡N (cm <sup>-1</sup> )	CH <sub>3</sub>	H	
					trans	cis
35a	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		2238	1,62	5,36	4,94
35b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		2248	1,56	5,26	4,88
35c	pCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			1,58		4,87
35d	pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			1,54		4,82
35e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>			1,55	5,17	5,12
35f	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		2240	1,66	5,34	4,91
35g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		2248	1,70	5,27	4,87
35h	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		2238	1,58	5,63	5,21
35i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			1,54	5,67	5,30
35j	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	2225	1,64	5,46	5,04
35k	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>			1,72	5,30	5,16

TABLEAU XIII (suite)










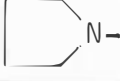
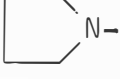


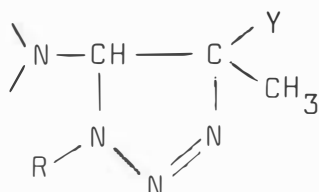
n°	R		IR (nujol)				
			$\downarrow$ C=O (cm <sup>-1</sup> )	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	RMN(CDCl <sub>3</sub> , $\delta$ /TMS)	
						trans	cis
35a	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		1737	1,74	3,74	5,37	4,81
36b	pBrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			1,72	3,76 3,88	5,38	4,76
36c	mClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>				3,76 3,90	5,38	4,78
36d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		1726	1,68	3,70	5,33	4,70
36e	pCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			1,70	3,74 3,88	5,38	4,78
36f	pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			1,66	3,70	5,34	4,75
36g	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		1732	1,78	3,76	5,40	4,81
36h	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		1724	1,70	3,62	5,28	4,66
36i	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		1738	1,72	3,75	5,67	5,18
36j	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		1729	1,65	3,68	5,63	5,08
36k	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-	1730	1,74	3,78	5,44	4,94
36l	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>			1,75	3,68	5,46	5,30
36m	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>			1,70	3,68	5,44	5,28




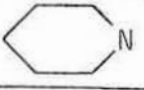




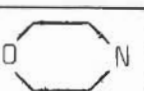



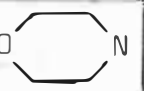
TABLEAU XIV

Synthèse et stéréochimie des triazolines 35 et 3635 : Y = CN36 : Y = COOCH<sub>3</sub>

n°	R		T°C	durée jours	Rdt %	% E/Z oléfine départ	% trans/cis triazoline *	% E/Z oléfine fin de réaction
35 a	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		62	1/24	64	16/84	16/84	17/83
35 b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		22	47	75	16/84	16/84	19/81
			62	3	54	16/84	16/84	18/82
			62	10	100	16/84	0/100	
35 c	pCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		74	5	50	16/84	0/100	
35 d	pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		62	42	50	16/84	0/100	0/100
35 e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>		62	20				
35 f	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		62	2/24	90	0/100	50/50	
35 g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		62	4	71	0/100	22/78	22/78
35 h	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		62	2/24	70	14/86	27/73	25/75
35 i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		62	8	30	0/100	22/78	
35 j	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	22	52	70	10/90	8/92	
35 k	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>		62	15				

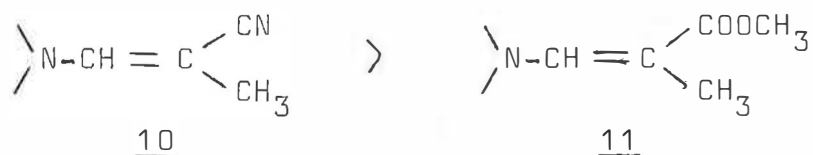


TABLEAU XIV (suite)

n°	R		T°C	durée jours	Rdt %	% E/Z oléfine départ	% trans/cis triazoline *	% E/Z oléfine fin de réaction
35a	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		62	2/24	70	100/0	82/18	80/20
35b	pBrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		74	5	**	100/0	47/53	
35c	mClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		74	5	**	100/0	44/56	
35d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		62	5	70	100/0	85/15	83/17
35e	pCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		74	8	**	100/0	42/58	
35f	pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		62	64	62	100/0	90/10	
35g	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		62	1/2	100	100/0	84/16	
35h	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		62	4	50	100/0	78/22	
35i	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		62	4/24	100	100/0	78/22	
35j	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		62	8	72	100/0	64/36	
35k	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	62	15	**	100/0	**	
35l	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>		62	40				
35m	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>		62	40				

\* : oléfine E  $\xrightarrow{RN_3}$  triazoline trans  
 \*\* : décomposition de la triazoline

L'énamine 10 est plus réactive, pour un azide donné, que l'énamine 11.



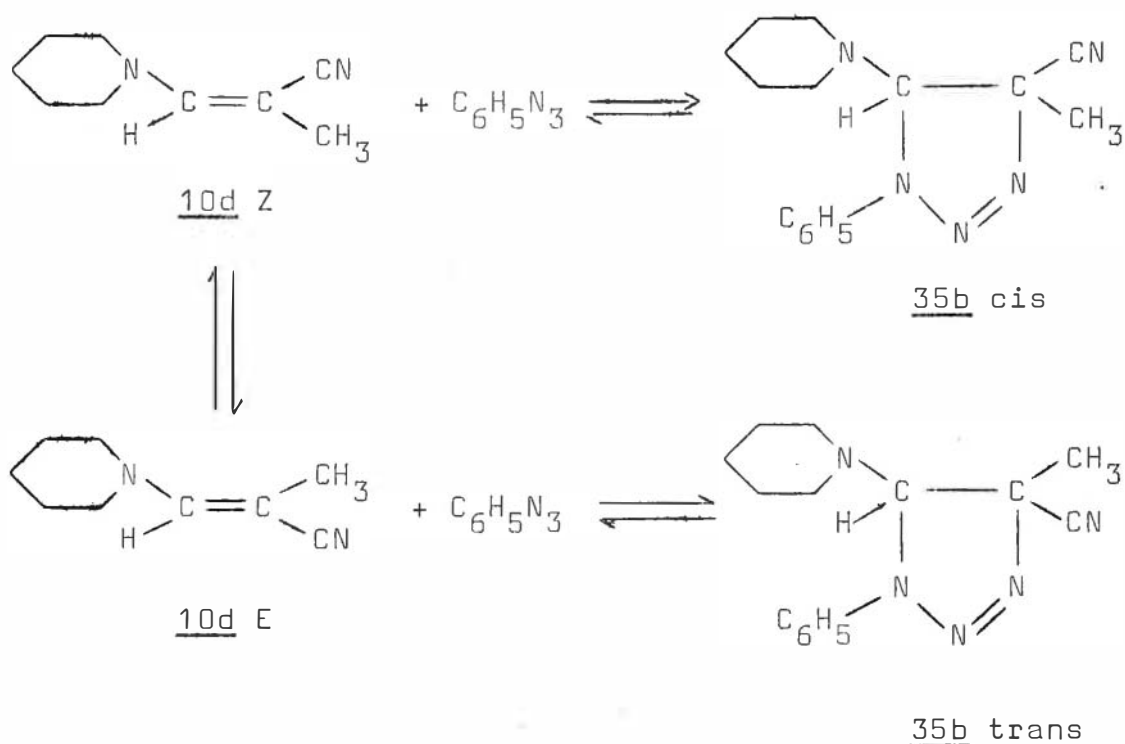
Pour un azide et une classe d'énamine donnés la réactivité suit la nucléophilie de l'amine de départ.

La séquence de réactivité des azides organiques correspond à celle des oléfines "riches" en électrons telles que des énamines (44). Ces résultats indiquent donc que les composés 10 et 11 se comportent vis à vis des azides comme des énamines substituées et non comme des dérivés méthacryliques ( oléfines "pauvres" en électrons ) (44).

## II- STEREOSPECIFICITE DE LA REACTION.

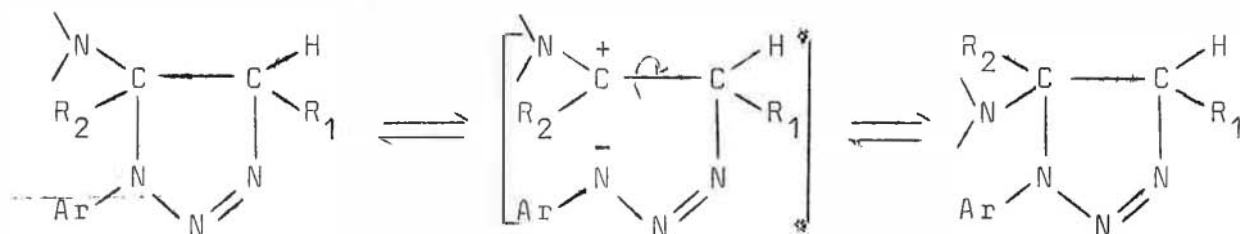
Il est bien établi que les additions dipolaires 1,3 sont stéréospécifiques (31). L'examen des spectres de R.M.N. des produits bruts montre que le rapport triazoline trans/triazoline cis est pratiquement égal au rapport Z/E de l'oléfine en fin de réaction. Ce résultat est un argument en faveur de la conservation de la stéréochimie du dipolarophile lors de la cycloaddition. Toutefois, le pourcentage relatif des triazolines n'est pas toujours identique au rapport Z/E de l'oléfine au début de la réaction, notamment à 62°C. Ce résultat ne met pas en cause la stéréospécificité de la réaction puisque nous avons montré que l'oléfine s'isomérisse dans les conditions opératoires. De plus, la vitesse d'addition de l'azide sur chaque isomère n'est pas nécessairement identique.

Dans certains cas ( 10d par exemple ) le pourcentage relatif des deux triazolines évolue au cours du temps. Cette isomérisation peut s'expliquer à l'aide de la réversibilité de la cycloaddition, mise en évidence lors de la thermolyse des triazolines, comme nous le verrons dans le prochain chapitre. Lorsque le temps de réaction est suffisamment long seule la triazoline 35b cis, thermodynamiquement la plus stable est obtenue.



Remarque:

L'isomérisation de triazoline a été également observée par d'autres auteurs qui proposent un mécanisme différent (45, 46).



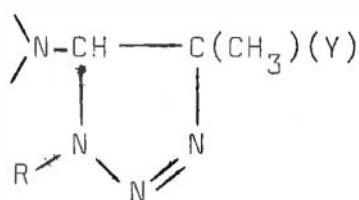
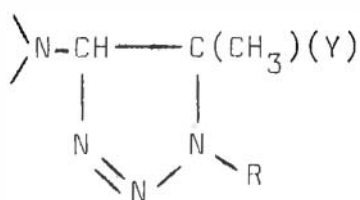
Ce schéma réactionnel semble remettre en cause le caractère concerté des cycloadditions dipolaires 1,3. Avec un tel intermédiaire, la réaction d'addition ne serait plus stéréospécifique. La triazoline thermodynamiquement la plus stable serait obtenue quelle que soit la géométrie de l'oléfine de départ, ce qui n'est pas vérifié expérimentalement.

Cependant, cette isomérisation pourrait également s'expliquer comme dans le cas des triazolines 35b par la réversibilité de la cycloaddition.

### III- STEREOSELECTIVITE ET ORIENTATION DE L'ADDITION.

Quel que soit l'azide utilisé, un seul sens d'addition est observé. Un groupement électrodonneur en  $\beta$  de la fonction activante Y accroît donc la sélectivité de la réaction puisque deux orientations ont été mises en évidence en série méthacrylique (35).

Les propriétés spectroscopiques des triazolines obtenues sont en accord avec la structure 37 mais ne la démontrent pas, la structure 38 ne peut donc être exclue a priori.

3738

D'après les travaux antérieurs, un substituant électrodonneur se place préférentiellement en position 5 et un groupement électro-attracteur en position 4. Une seule triazoline étant obtenue, la structure 37 est la plus probable. Elle est démontrée par spectrographie de masse dans le cas où Y est une fonction nitrile et par la nature des produits de thermolyse dans le cas où Y est une fonction ester.

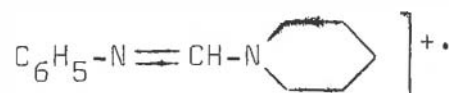
#### 1°) Preuve de l'orientation

##### a- Cas où Y=CN

L'orientation de l'addition de l'azide a été démontrée par spectrographie de masse de la triazoline 35. Sous l'impact électronique, la rupture du cycle s'effectue pour conduire à un ion-radical correspondant à une amidine ( $m/e=188$ ) et à un composé diazoïque ( $m/e=51$ ).

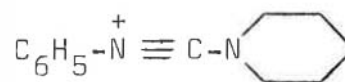
$$m/e = 188$$

$$M^+ - 51$$



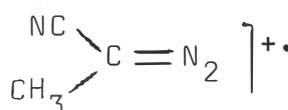
$$m/e = 187$$

$$M^+ - 52$$

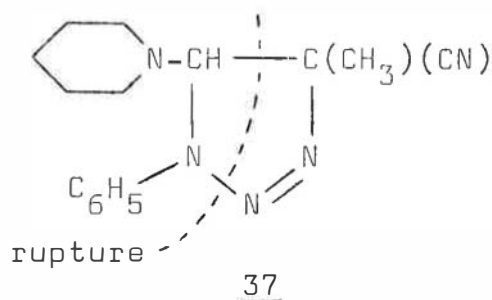


$$m/e = 51$$

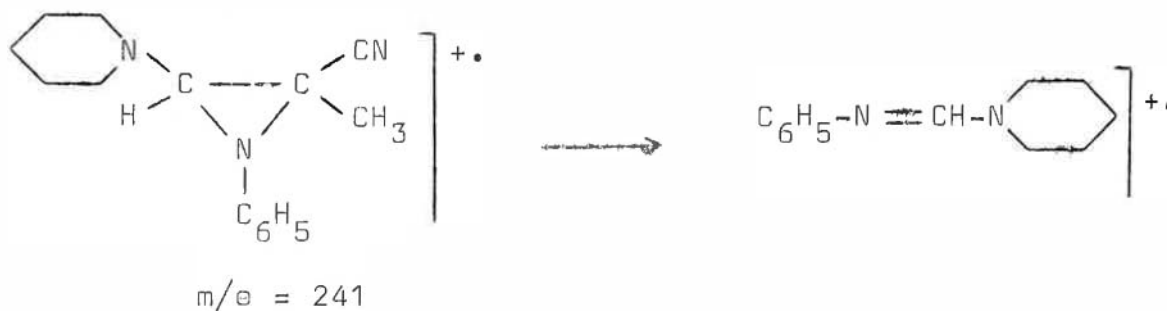
$$M^+ - 188$$



Cette fragmentation ne peut provenir que de la triazoline 37 et non de la triazoline 38.



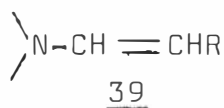
Cependant le fragment  $m/e = 188$  pourrait provenir également de l'ion de masse  $m/e = 241$



mais dans ce cas l'ion correspondant au diazocomposé ne s'expliquerait plus.

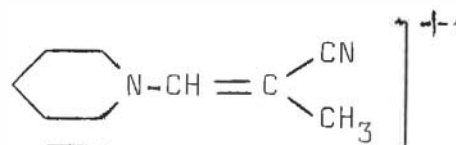
Remarque:

Il a été montré que la fragmentation sous l'impact électronique de certains cycles résultants de cycloadditions dipolaires 1,3 ou de Diels et Alder présente des fragments attribuables aux produits de rétrocycloaddition ( 47, 48 ). Nous pouvons constater que dans notre cas les fragments provenant des produits de réversibilité sont présents dans le spectre de masse. La rupture la plus probable du cycle est celle correspondant au fragment de l'énamine 10 d, puisque le pic de base est le pic de masse  $m/e = 150$ . Des travaux précédents ( 49 ) montrent que les énamines du type 39 perdent facilement un hydrogène pour donner le fragment  $M-1$ , le groupement R et le groupement aminé. Ces résultats se retrouvent dans notre cas:



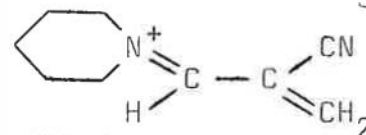
$$m/e = 150$$

$$M^+ - 119$$



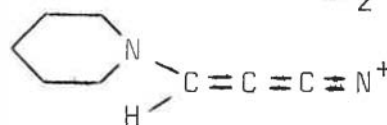
$$m/e = 149$$

$$M^+ - 120$$



$$m/e = 135$$

$$M^+ - 134$$



$$m/e = 84$$

$$M^+ - 185$$



Le second produit de rétrocycloaddition, le phénylazide, est également mis en évidence par le fragment de masse  $m/e = 119$  et par son spectre de masse en accord avec celui donné dans la littérature (50).

#### b- Cas où $Y = \text{COOCH}_3$

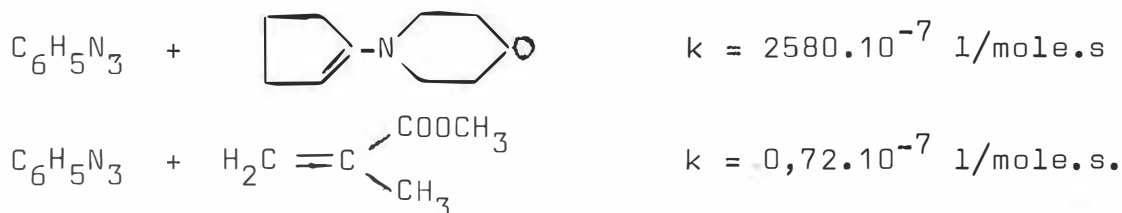
Dans ce cas la spectrographie de masse n'est pas nécessaire pour prouver de manière irréfutable l'orientation de la cycloaddition. En effet, la thermolyse des triazolines obtenues conduit à des amidines et à un diazocomposé comme nous le verrons dans le prochain chapitre. L'obtention de ces composés confirme l'orientation de la cycloaddition.

### IV- ETUDE CINETIQUE DE LA CYCLOADDITION.

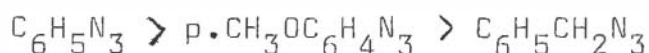
#### 1°) Résultats antérieurs.

Huisgen a montré que les constantes de vitesse d'addition du phénylazide à diverses oléfines, à la température de  $25^\circ\text{C}$ , se situent dans le domaine de  $10^{-7} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La vitesse est du premier ordre par rapport à chacun des réactifs. Les mesures cinétiques ont été effectuées à l'aide de l'infrarouge par la mesure de l'intensité de la bande  $\nu_{\text{N}_3}$  (44).

Les mesures cinétiques ont montré que le phénylazide s'additionne plus rapidement sur les oléfines "riches" en électrons:



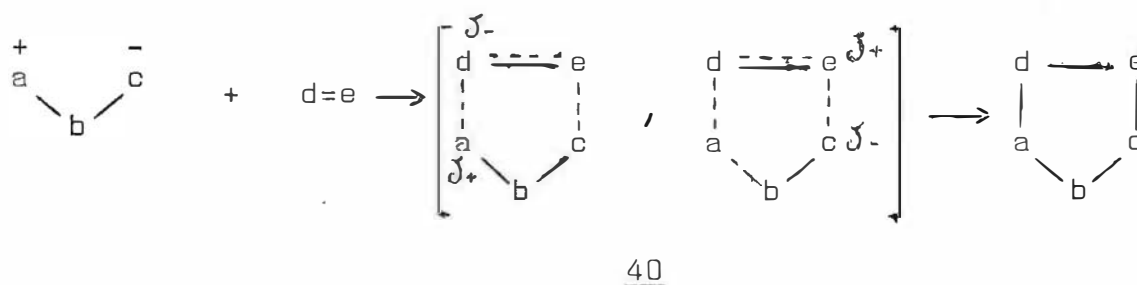
Sur les oléfines "riches" en électrons la séquence de réactivité des azides organiques est la suivantes:



alors qu'elle est inversée pour les oléfines "pauvres" en électrons. Dans les deux cas, les constantes de vitesse sont des fonctions linéaires des constantes  $\sigma$  de Hammett.

De plus, Huisgen a montré que la vitesse de cycloaddition du phénylazide dépend partiellement du solvant. En effet, la vitesse est dix fois plus élevée dans le diméthylformamide que dans le cyclohexane.

Kadaba a explicité ces effets de solvant, observés sur les cycloadditions du diazométhane aux imines, par la solvation plus ou moins importante d'un complexe activé tel que 40 dans ces réactions (51).



En conséquence, les réactions de cycloaddition d'azides sont facilitées par un solvant dipolaire aprotique.

## 2°) Mesures cinétiques.

Les mesures cinétiques ont été entreprises dans le but de déterminer avec certitude la séquence de réactivité des azides organiques vis à vis des oléfines 10 et 11. En effet, l'ordre observé expérimentalement dans la synthèse des triazolines 35 et 36 peut être différent de l'ordre réel puisque l'addition du phénylazide est parfois réversible et équilibrée, comme nous le verrons dans le prochain chapitre.

#### a- Choix de la méthode.

L'étude cinétique de l'addition d'un azide peut être suivie par la mesure de la concentration décroissante de ce dipôle 1,3.

Une mesure volumétrique de l'azoture formé par réduction de l'azide restant à l'aide d'un arsénite alcalin, n'est pas recommandée puisque dans ces conditions la triazoline perd de l'azoture.

L'extinction de la bande infra-rouge correspondant à la vibration asymétrique du système azide, vers  $2100\text{ cm}^{-1}$ , a été utilisée pour déterminer la concentration de l'azide restant, selon la méthode décrite par Huisgen (44).

Le dosage de l'énamine ou de la triazoline formée, par spectrophotométrie ultra-violette est a priori possible, mais des essais préliminaires ont montré que ces composés, ainsi que les azides, absorbent à des longueurs d'onde très voisines.

#### b- Discussion de la méthode.

La décomposition des azides peut être considérée comme négligeable à la température de l'expérience ( $42^{\circ}\text{C}$ ), puisqu'il a été montré que la période du phénylazide à  $25^{\circ}\text{C}$  est de 1200 ans environ (44).

La méthode consiste à mesurer la transmittance de la bande correspondant à la vibration asymétrique  $\nu_{\text{N}_3}$ . En effet, les azides suivent la loi de Lambert-Beer (44). L'appareil utilisé permet de connaître la transmittance avec une précision de 1%, ce qui entraîne une erreur de 30% sur la valeur de  $kt$ . Afin d'améliorer la précision des résultats, nous avons utilisé pour la transmittance une valeur moyenne prise à l'instant  $t$ . (A la température de la réaction, la vitesse est suffisamment faible pour que la concentration en azide puisse être considérée constante pendant le temps des mesures). En outre, nous avons déterminé graphiquement la constante de vitesse  $k$ . L'erreur commise est ainsi ramenée à 15%.

Cette erreur relativement importante, est imputable à l'appareil et à la méthode utilisés. Cependant, les constantes de vitesse étant suffisamment différentes pour deux azides donnés, la séquence de réactivité, ainsi déterminée, reste valable.



### c- Mesures quantitatives.

Les mesures ont été effectuées à la température de 42°C dans le tétrachlorure de carbone utilisé comme solvant. Huisgen a montré que les cycloadditions dipolaires 1,3 d'azides aux oléfines étaient d'ordre deux (44), donc la formule donnant la concentration en azide en fonction du temps est la suivante:

$$k.t = \frac{2,301}{B_0 - A_0} \log \frac{A_0(B_0 - x)}{B_0(A_0 - x)}$$

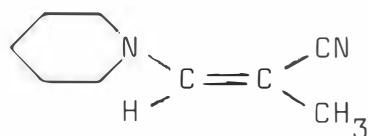
où:  $A_0$  est la concentration initiale en azide

$B_0$  est la concentration initiale en oléfine

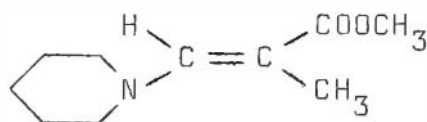
$A_0 - x$  est la concentration en azide à l'instant  $t$

$B_0 - x$  est la concentration en oléfine à l'instant  $t$

Les énamines utilisées au cours de cette étude sont les énamines 10d et 11c pour pouvoir comparer l'influence du groupement électro-attracteur sur la vitesse de la réaction.



10d



11c

Les figures I et II représentent les courbes reliant la constante de vitesse  $k$  au temps  $t$  exprimé en heures. L'examen de ces figures indique qu'au temps voisin de 50 heures, les points expérimentaux s'écartent notablement de la droite donnant la constante de vitesse au début de la réaction; et ceci d'autant plus que l'azide est substitué par un groupement plus électro-attracteur. Ceci pourrait indiquer que la réaction est dans ces cas équilibrée.

Les constantes de vitesse des réactions de cycloaddition et les coefficients  $\sigma$  de Hammett figurent au tableau XV.

L'examen de ce tableau confirme l'ordre qualitatif de réactivité que nous avons observé lors de la synthèse des triazolines, à savoir:

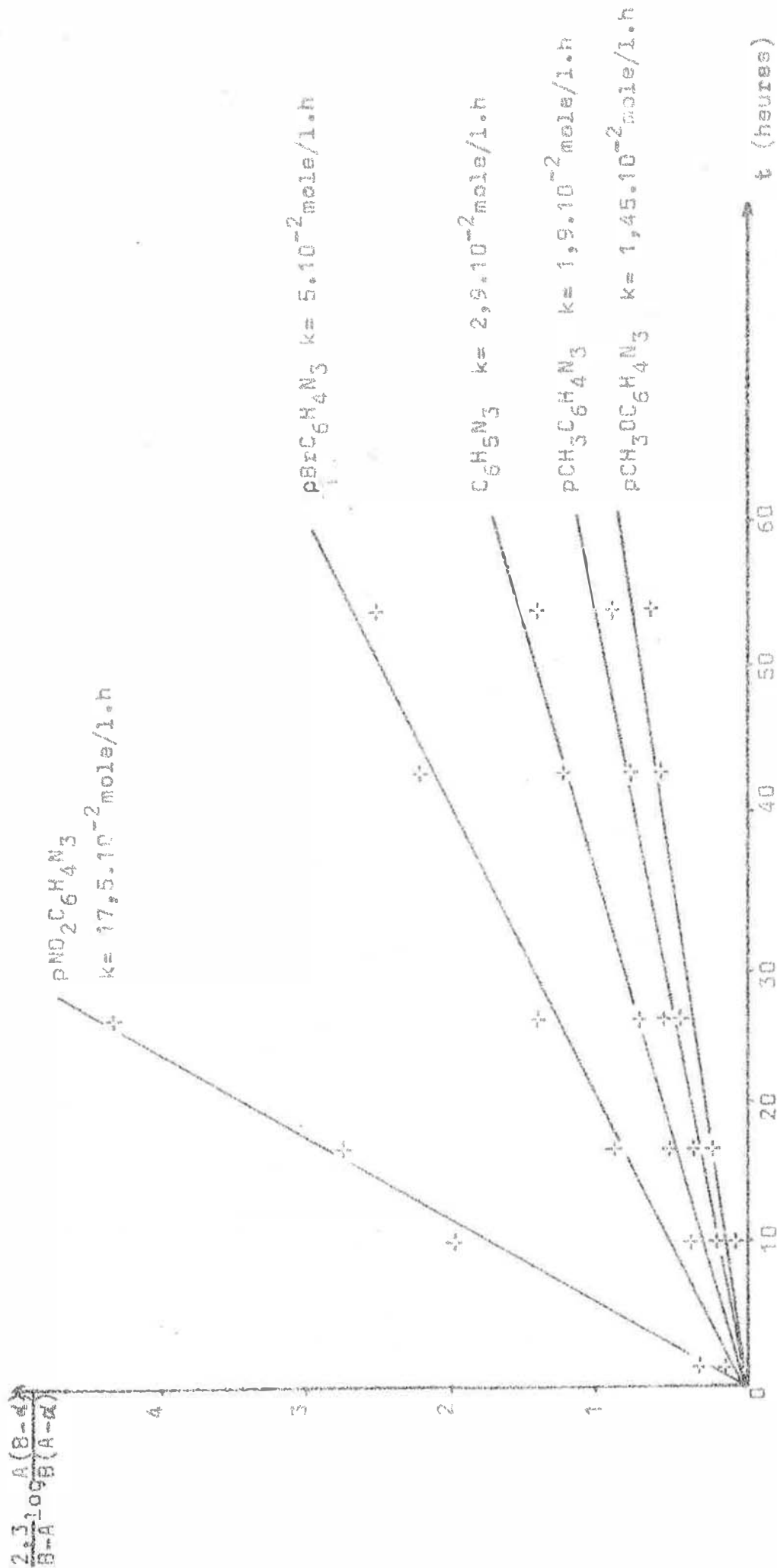


FIGURE I : Résultats cinétiques de la réaction  $10d + \text{RN}_3$

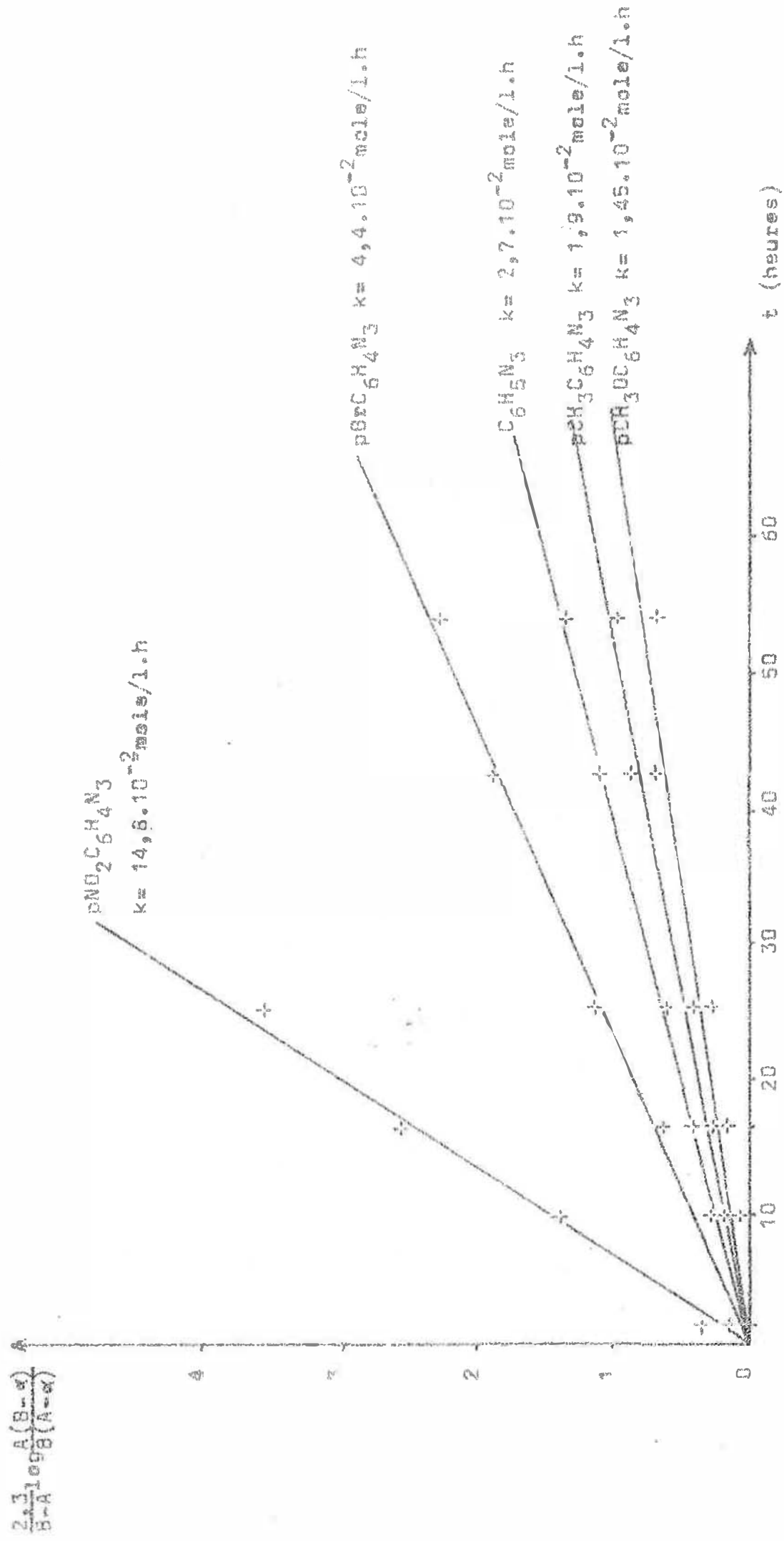
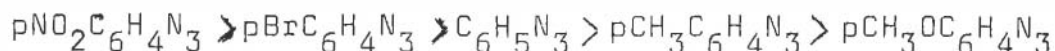


FIGURE II : Résultats cinétiques de la réaction  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{N}_3^-$

TABLEAU XV : Constantes de vitesse

$\text{RN}_3$ $\text{R} =$	$\sigma$ Hammett	$k$ (10d) mole/l.heure	$k$ (11c) mole/l.heure
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	0,778	$17,5 \cdot 10^{-2}$	$14,8 \cdot 10^{-2}$
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4$	0,232	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_6\text{H}_4$	0,000	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	-0,170	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	-0,268	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$

- ordre de réactivité des azides:



- ordre de réactivité des énamines:



Il faut noter que la réactivité des énamines 10 et 11 est pratiquement la même lorsque la réaction a lieu avec des azides substitués par des groupements électrodonneurs ( $\text{pCH}_3$  ou  $\text{pCH}_3\text{O}$ ).

Ceci se vérifie d'autant mieux que la vitesse réactionnelle est plus faible.

La figure III représente les courbes reliant le logarithme de la constante de vitesse au coefficient  $\sigma$  de Hammett. Elle montre la linéarité de cette fonction, comme Huisgen l'avait établie pour d'autres énamines (44). Les coefficients  $\sigma$  de Hammett ont les valeurs suivantes:

+0,96 pour l'énamine 11

+1,07 pour l'énamine 10

Huisgen a montré que pour les oléfines suivantes, le coefficient  $\sigma$  de Hammett était compris entre -1,1 et +2,5 (44).

anhydride maléique : -1,1

N phénylmaléïmide: -0,8

norbornène : +0,88

cyclopentène: +0,90

1pyrrolidinocyclohexène: +2,5

Ces résultats semblent indiquer que nos énamines se comportent comme les oléfines cycliques tendues.

Les séquences de réactivité montrent que les énamines 10 et 11 se comportent vis à vis des azides comme des oléfines riches en électrons, c'est à dire que l'effet électrodonneur du groupe-ment aminé l'emporte sur l'effet électroattracteur du groupement ester ou nitrile.

L'ensemble de ces résultats semble indiquer que l'effet électronique des substituants du dipolarophile est prépondérant par rapport aux effets stériques. En effet, les énamines 10 et 11 trisubstituées sont plus réactives que le méthacrylate de méthyle et le méthacrylonitrile disubstitués (35).

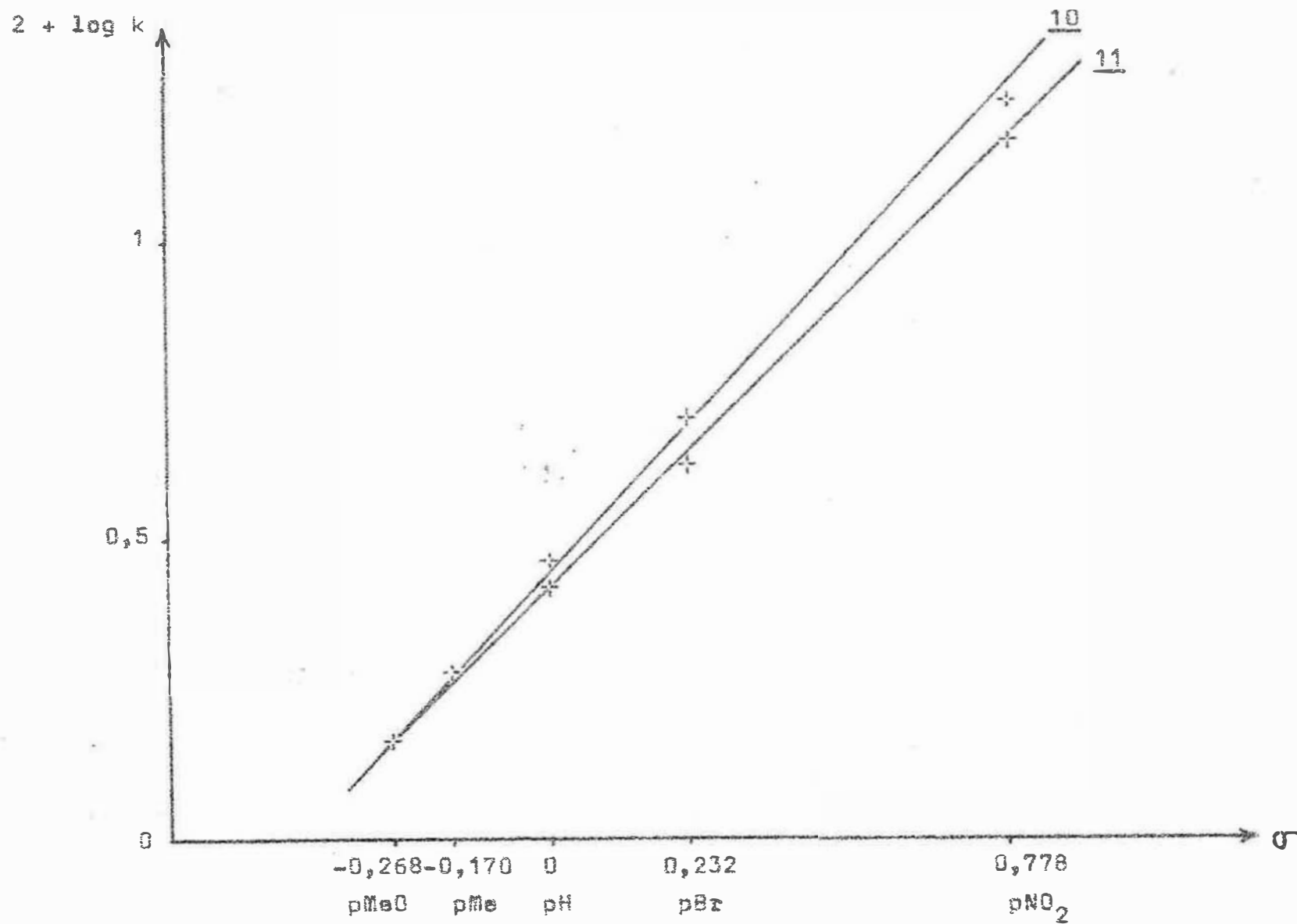


FIGURE III: Corrélation constante de vitesse- $\sigma$  de Hammett

## V-ESSAI D'INTERPRETATION THEORIQUE

### 1°) Rappels sur la théorie des perturbations (52, 53, 54, 55)

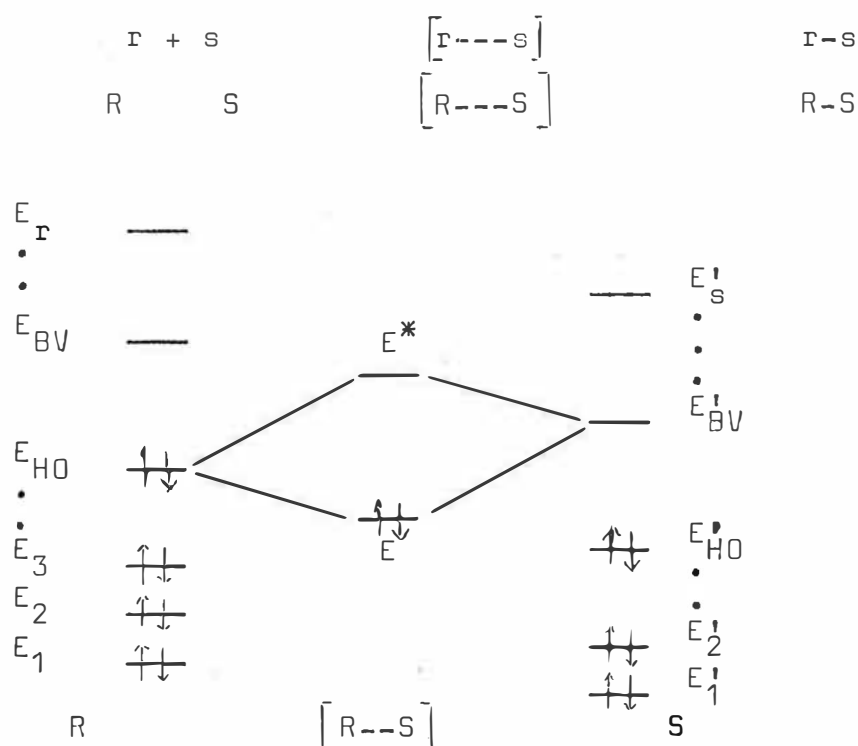
Contrairement à la théorie de l'état de transition, la méthode des perturbations ne calcule pas l'énergie d'activation de la réaction mais uniquement fait une estimation des variations d'énergie au début de la réaction.

Selon la théorie des perturbations, lors d'une approche de deux systèmes, une fonction d'onde du système perturbé est donnée par des combinaisons appropriées des fonctions d'ondes des deux molécules non perturbées. En considérant l'interaction de chaque paire d'orbitales, l'énergie de perturbation totale peut donc être calculée.

Soient deux molécules R et S réagissant pour former le composé R-S. L'énergie associée aux orbitales moléculaires de R ( ou S ) est donnée par l'équation suivante, où  $H^R$  ( ou  $H^S$  ) est l'opérateur hamiltonien approprié pour la molécule R ( ou S ) :

$$E_j = \langle \Psi_j^R | H^R | \Psi_j^R \rangle$$

Les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires de R ou S sont respectivement  $E_1 \dots E_{HO}$ ,  $E_{BV}$ ,  $\dots E_r$  et  $E'_1 \dots E'_{HO}$ ,  $E'_{BV}$ ,  $\dots E'_s$ .



Les orbitales moléculaires du système perturbé, étant une combinaison linéaire des orbitales moléculaires de R et S, sont données par l'équation suivante:

$$\Psi^{RS} = a\Psi^R + b\Psi^S \quad (\text{combinaison liante})$$

Si l'on ne considère que la seule interaction entre orbitales frontières, l'énergie de l'état de transition est obtenue en appliquant le théorème des variations qui donne une série d'équations séculaires et enfin un déterminant séculaire où E est l'énergie de l'état de transition et  $\gamma$  l'intégrale de résonance entre R et S.

$$\begin{vmatrix} E_{HO}-E & \gamma_{RS} \\ \gamma_{RS} & E'_{BV}-E \end{vmatrix} = 0$$

Les solutions de ce déterminant sont:

$$\begin{aligned} E &= 1/2 \left[ E_{HO} + E'_{BV} \pm \sqrt{(E_{HO} + E'_{BV})^2 - 4 E_{HO} E'_{BV} + 4 \gamma_{RS}^2} \right] \\ &= \frac{E_{HO} + E'_{BV}}{2} \pm \sqrt{(E_{HO} - E'_{BV})^2 + 4 \gamma_{RS}^2} \end{aligned}$$

En développant le terme sous la racine comme une série, en faisant certaines approximations concernant les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires, l'équation peut être simplifiée.

$$E = 2 E_{HO} + \frac{2 \gamma_{RS}^2}{E_{HO} - E'_{BV}}$$

L'énergie de perturbation pour une interaction devient:

$$\Delta E = \frac{2 \gamma_{RS}^2}{E_{HO} - E'_{BV}}$$

L'intégrale de résonance  $\gamma$  peut être explicitée en considérant que chaque orbitale moléculaire de R et S est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques de base  $\phi_i$  de la forme:

$$\Psi_j^R = \sum_i c_{ij} \phi_i$$



Étant fonction des orbitales moléculaires où  $P$  est l'opérateur hamiltonien de perturbation, ce terme peut être exprimé en fonction des coefficients des orbitales atomiques de base:

$$\gamma_{RS} = \langle \Psi_R | P | \Psi_S \rangle$$

$$\gamma_{RS} = \sum c_R \phi_R | P | \sum c_S \phi_S$$

et pour une interaction entre orbitales frontières:

$$\begin{aligned} \gamma_{RS} &= \langle c_R^{HO} \phi_R | P | c_S^{BV} \phi_S \rangle \\ &= c_R^{HO} c_S^{BV} \langle \phi_R | P | \phi_S \rangle \\ &= c_R^{HO} c_S^{BV} \beta_{rs} \end{aligned}$$

où :  $c_R$  et  $c_S$  sont les coefficients atomiques des orbitales moléculaires LCAO.

$\beta$  est l'intégrale de résonance de la liaison r-s

L'énergie de perturbation d'une seule interaction s'écrit donc:

$$\Delta E = \frac{2 c_R^{HO^2} c_S^{BV^2} \beta_{rs}^2}{E_{HO} - E_{BV}}$$

En général, le problème est plus complexe, plusieurs interactions doivent être considérées : interactions entre  $i$  orbitales occupées et  $j$  orbitales vacantes. Les perturbations étant additives l'énergie de perturbation devient (54, 56):

$$\Delta E = 2 \sum_i^{occ.} \sum_j^{vac.} \frac{c_{ri}^2 c_{sj}^2 \beta_{rs}^2}{E_i - E_j} + 2 \sum_j^{occ} \sum_i^{vac} \frac{c_{ri}^2 c_{sj}^2 \beta_{rs}^2}{E_i - E_j}$$

Dans le cas particulier des cycloadditions dipolaires 1,3 deux atomes de chaque molécules interagissent, d'où l'expression suivante de  $\Delta E$ :

$$\Delta E = 2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{vac}} - \sum_j^{\text{occ}} \sum_i^{\text{vac}} \frac{(\sum c_{ir} c_{js} \beta_{rs})^2}{E_i - E_j}$$

Si la cycloaddition a lieu entre les quatre atomes a, b, c et d l'énergie de perturbation devient:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} a \text{---} b \\ + \\ c \text{---} d \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} a \text{---} b \\ | \quad | \\ c \text{---} d \end{array} \end{array}$$

$$\Delta E = 2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{vac}} - \sum_j^{\text{occ}} \sum_i^{\text{vac}} \frac{(c_{ia} c_{jc} \beta_{ac} + c_{ib} c_{jd} \beta_{bd})^2}{E_i - E_j}$$

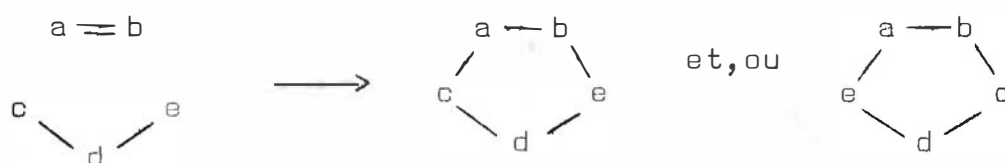
Pour que ces calculs soient valables il faut admettre qu'il existe une relation simple entre l'énergie de perturbation calculée  $\Delta E$  et l'énergie de l'état de transition. Ceci suppose donc que pour comparer l'énergie  $\Delta E$  de deux réactions voisines, les chemins réactionnels ne se croisent pas.

Pour mener à bien d'une façon la plus simple possible le calcul de  $\Delta E$  il faut admettre que les réactants s'approchent dans deux plans parallèles et que la distance entre ces deux plans 'n' est pas inférieure à 2,5 Å (52).

Ces hypothèses étant faites, de nombreux auteurs n'ont considérés que les interactions entre orbitales frontières ( orbitale la plus basse vacante et orbitale la plus haute occupée ), dans le calcul de l'énergie de perturbation (54, 57). Certains auteurs invoquent également les interactions secondaires pour expliquer notamment l'addition endo des réactions de Diels et Alder (58) et la stéréochimie de l'approche dipôle-dipolarophile (59). Pour les réactions dipolaires 1,3, ces interactions sont de trois types: interaction entre l'atome central du dipôle et l'atome de carbone de la liaison éthylénique ou les substituants de l'oléfine, interaction entre les substituants du dipôle et les substituants de l'oléfine et enfin interaction entre les extrémités du dipôle et les substituants de l'oléfine.

## 2°) Problème de l'orientation.

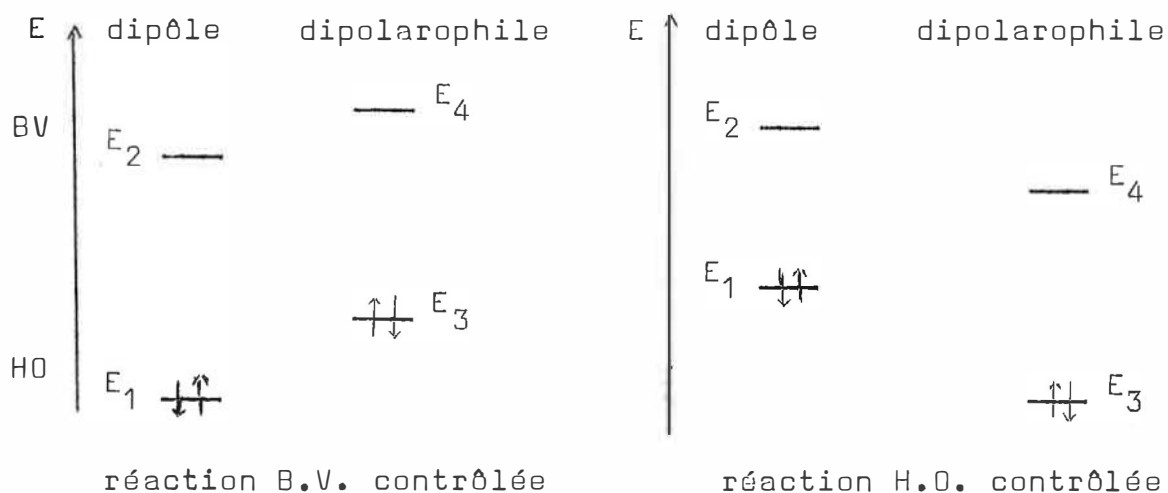
Une cycloaddition entre deux réactifs dissymétriques peut conduire a priori à deux produits résultant de l'addition dans les deux sens. La réaction se faisant entre deux com-



posés dissymétriques, l'état de transition est très probablement dissymétrique, l'une des deux nouvelles liaisons  $\sigma$  se développera avant l'autre. Les cycloadditions dipolaires 1,3 sont des réactions sous contrôle frontalier, la première liaison devra donc se faire entre les atomes les plus mous du dipôle et du dipolarophile. Ces atomes sont généralement ceux possédant les plus gros coefficients dans les orbitales frontières (55).

### a- Travaux antérieurs

Houck a établi une généralisation simple pour prévoir le sens d'addition d'une cycloaddition (39). Pour déterminer l'interaction préférentielle ( réaction H.O. ou B.V. contrôlée) il considère l'énergie relative des orbitales frontières des réactants comme cela est indiqué sur le schéma ci-dessous:



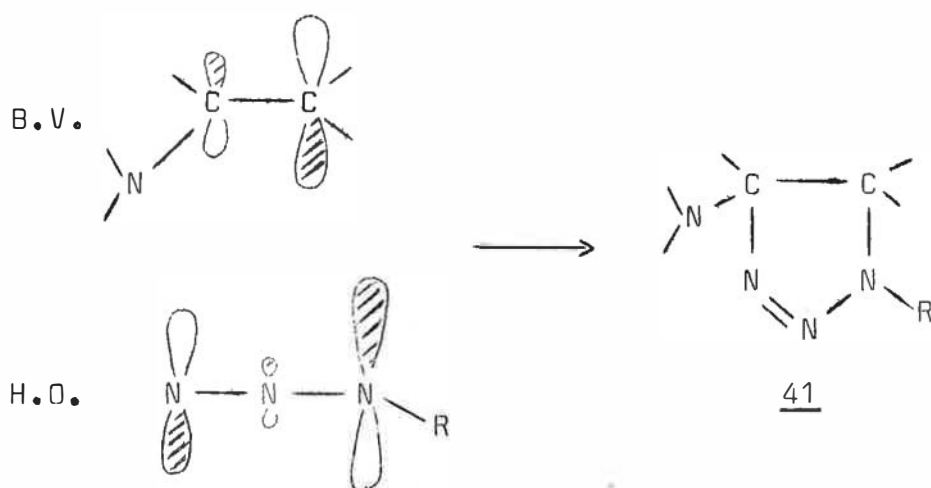
$$E_2 - E_3 < E_4 - E_1$$

$$E_2 - E_3 < E_4 - E_1$$

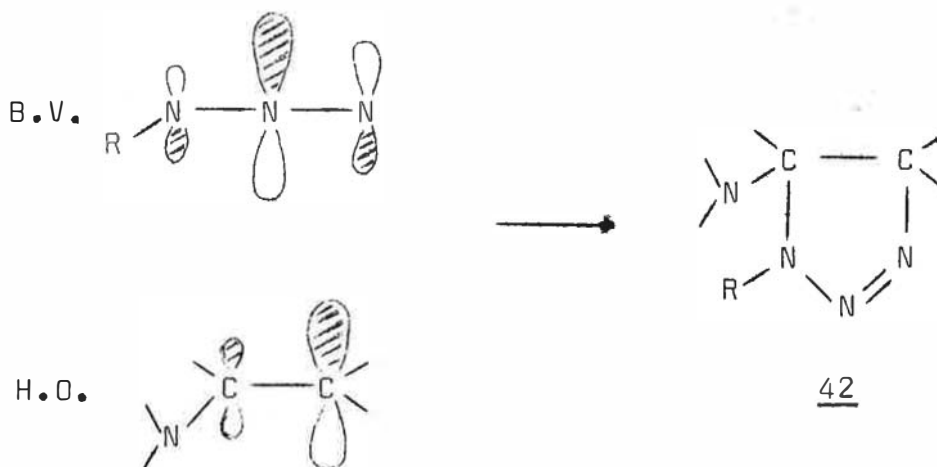
Ceci étant connu, il ne tient compte que des coefficients des orbitales frontières: les liaisons se forment entre les atomes ayant les coefficients les plus élevés d'une part et les coefficients les plus faibles d'autre part.

Exemple: addition d'un azide sur une oléfine riche en électrons

\* réaction H.O. contrôlée

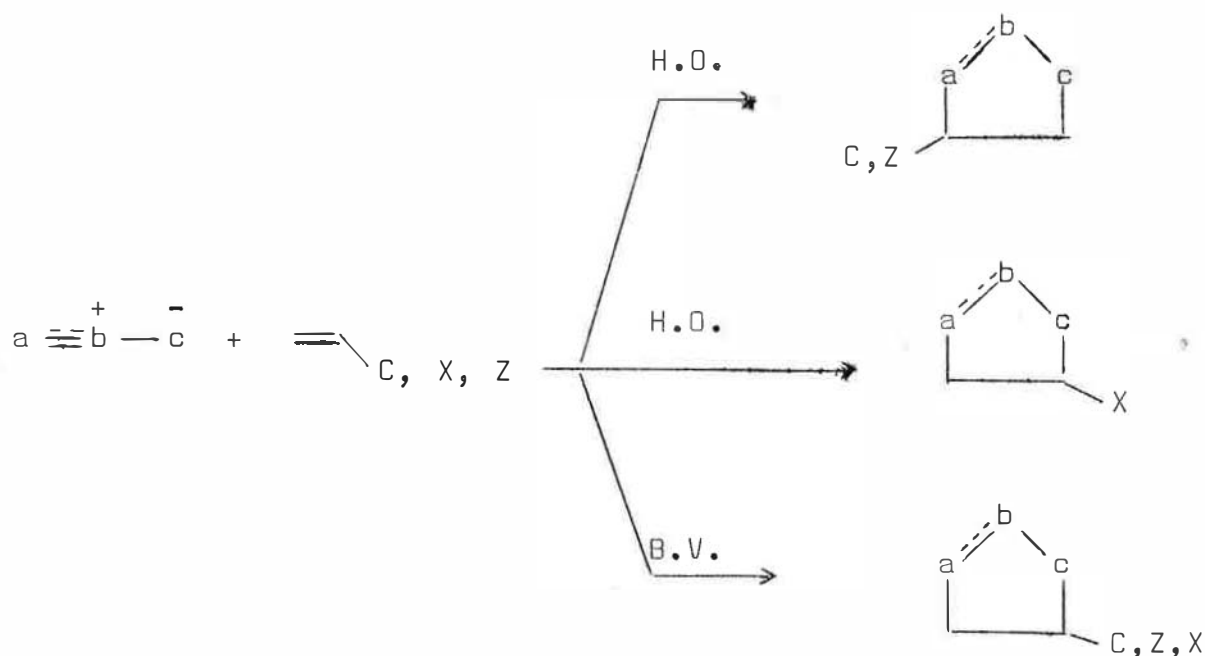


\* réaction B.V. contrôlée



Selon que la réaction est H.O. ou B.V. contrôlée, l'orientation est différente et les triazolines 41 et 42 peuvent a priori être obtenues. Il a été montré que la réaction précédente est B.V. contrôlée. La théorie est donc en accord avec l'expérience puisque seule la triazoline 42 est obtenue.

Cette généralisation s'applique à de nombreux dipôles (60, 61). Le schéma suivant montre les différents sens d'addition selon le contrôle de la réaction:



$Z$ :  $COR$ ,  $COOR$ ,  $CN$ , ... ;  $X$ :  $\diagup N-$ ,  $RO$ , ... ;  $C$ :  $C_6H_5$ ,  $\diagup \diagdown$ , ...

b- calculs des orbitales frontières des azides et des oléfines utilisés.

Les énergies et les coefficients des orbitales  $\pi$  des azides organiques ainsi que ceux des énamines 10 et 11 ont été déterminés selon la méthode INDO, en collaboration avec F. Tonnard (22, 62). Ils sont représentés sur les tableaux XXI et XXII. L'enchainement  $N_3$  des azides a été supposé linéaire et les oléfines planes.



Les valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation ( $E_{HO}$ ) et des affinités électroniques ( $E_{BV}$ ) ne sont pas connues. Bien que la méthode INDO ne soit pas adaptée au calcul des valeurs absolues des énergies des orbitales frontières, elle donne cependant des résultats satisfaisants lorsqu'il s'agit de valeurs relatives. Le classement d'autres oléfines effectué par cette méthode, est en accord avec les données de la littérature concernant la spectroscopie de photoélectron U.V. et l'absorption ultraviolette (59).

TABLEAU XXI : Densité électronique, énergie et coefficients des orbitales frontières des azides organiques  
 $R-N^1-N^2-N^3$

R	HO u.a.	BV u.a.	c <sub>N1</sub>		c <sub>N2</sub>		c <sub>N3</sub>		densité électronique			méthode
			HO	BV	HO	BV	HO	BV	N <sup>1</sup>	N <sup>2</sup>	N <sup>3</sup>	
H	-0,4570	0,1636	0,8112	-0,4134	0,0022	0,7050	-0,5848	-0,5762				CNDO/2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0,4096	0,1129	0,5895	-0,1641	0,0196	0,5286	-0,4261	-0,4999				CNDO/2
	-0,3485	0,1467	0,6503	-0,1937	0,1040	0,5357	-0,4378	-0,4713	5,2803	4,4725	5,3069	INDO
pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0,4062	0,0488	0,6367	-0,0179	0,1101	0,2375	-0,4132	-0,2132	5,2211	4,5552	5,2161	CNDO/2
	-0,3815	0,1365	0,6566	-0,0464	0,0819	0,0953	-0,4376	-0,0873	5,2961	4,4794	5,2575	INDO
pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0,3309	0,1513	0,5810	-0,2047	0,1092	0,5356	-0,3973	-0,4691	5,2847	4,4787	5,3035	INDO
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	-0,3889	0,1566	0,7452	-0,0694	0,0495	0,1826	-0,5118	-0,1642	5,3594	4,5013	5,2392	INDO

TABLEAU XXII : Densité électronique, énergie et coefficients des orbitales frontières des oléfines



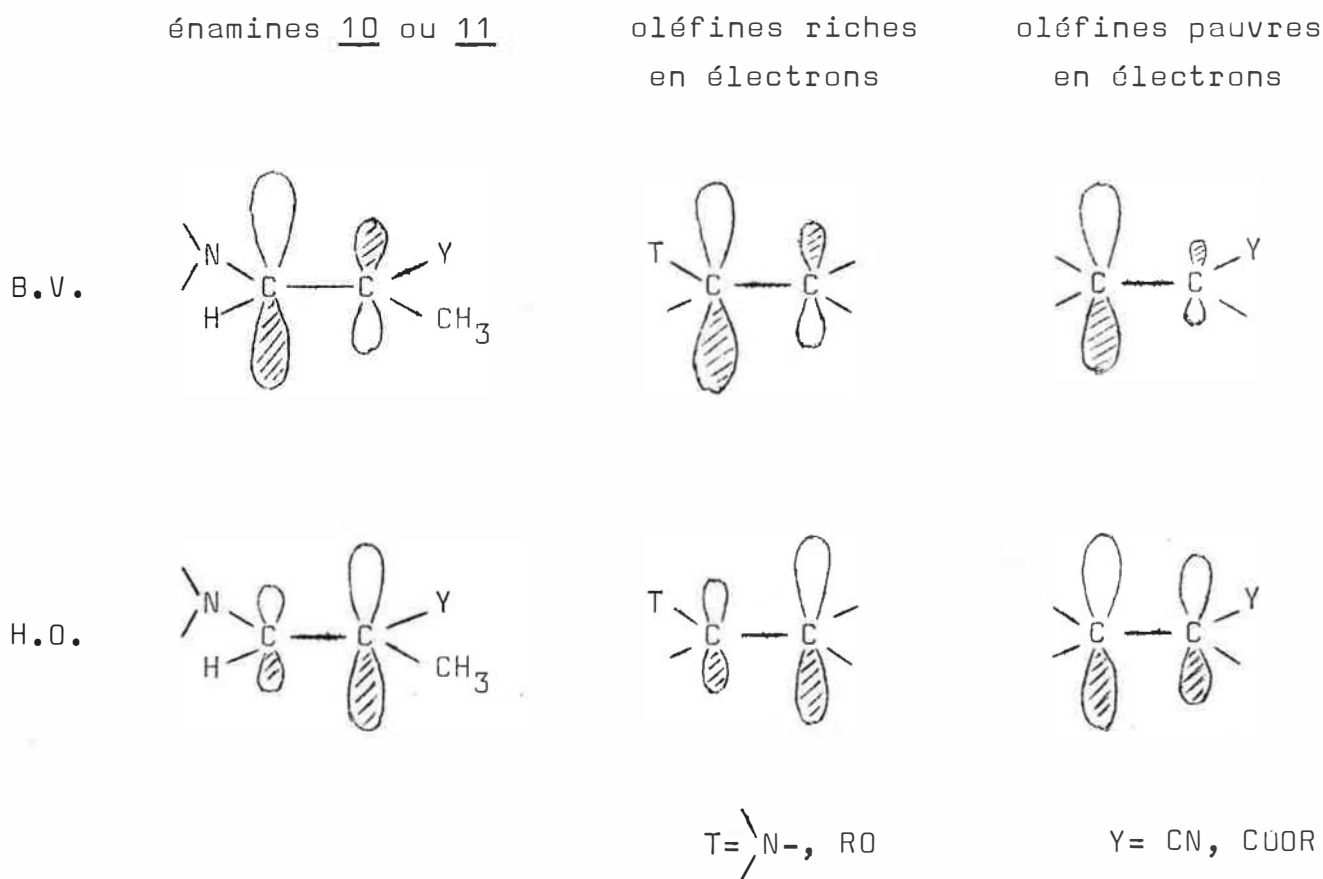
Z	Y	R	HO u.a.	BV u.a.	c <sub>C</sub> <sup>1</sup>		c <sub>C</sub> <sup>2</sup>		densité électronique	
					HO	BV	HO	BV	.C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>
H	CN	H	-0,5131	0,1412	0,6060	-0,6582	0,4966	0,5366	3,3812	3,9725
H	COOCH <sub>3</sub>	H	-0,4738	0,2165	0,2901	-0,6011	0,2165	0,3909		
H	CN	CH <sub>3</sub>	-0,4889	0,1401	0,6302	-0,6506	0,4827	0,5244	3,9960	3,9577
H	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-0,4693	0,1093	0,3952	-0,5970	0,2864	0,3954	3,9648	4,0392
CH <sub>3</sub> O	H	H	-0,4551	0,2256	0,3728	-0,7207	0,6174	0,6603	3,7726	4,1217
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	H	H	-0,3671	0,2346	0,2129	-0,7030	0,5475	0,6303		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CN	CH <sub>3</sub> *	-0,3526	0,1596	0,2461	-0,6654	0,5204	0,4426	3,8228	4,1146
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> **	-0,3635	0,1331	0,2262	-0,6208	0,5134	0,3257	3,7981	4,1794
 N	CN	CH <sub>3</sub> *	-0,3488	0,1706	0,2344	-0,6553	0,5213	0,4158	3,7913	4,1266
 N	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> **	-0,3576	0,1439	0,2083	-0,6144	0,5135	0,2957	3,7680	4,1999

\* : isomère Z

\*\* : isomère E

Le tableau XXI montre que, pour les azides, les méthodes INDO et CNDO/2 sont comparables: les coefficients ont le même ordre de grandeur et si les valeurs des énergies sont différentes en valeurs absolues, les différences  $E_{BV} - E_{HO}$  sont voisines. De plus, le tableau XXII indique que, pour les énamines 10 et 11, le remplacement du radical pipéridino par le radical diméthylamino ne modifie pratiquement pas ni les coefficients, ni les énergies des orbitales. Ce fait est intéressant car les calculs sont d'autant plus courts que le nombre d'atomes est faible.

Les coefficients des orbitales frontières donnés aux tableaux XXI et XXII peuvent être schématisés comme ci dessous, les lobes des orbitales étant proportionnels à ces coefficients.

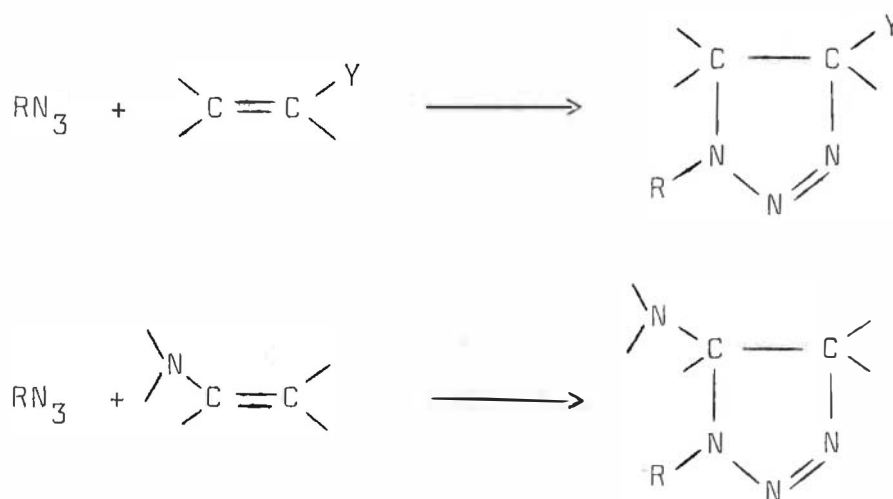


D'après ce schéma, nous remarquons que les énamines 10 et 11 ont une orbitale H.O. du type de l'orbitale H.O. du méthoxyéthylène (composé riche en électrons) et une orbitale B.V. du type de l'orbitale B.V. de l'acrylonitrile (composé pauvre en électrons).



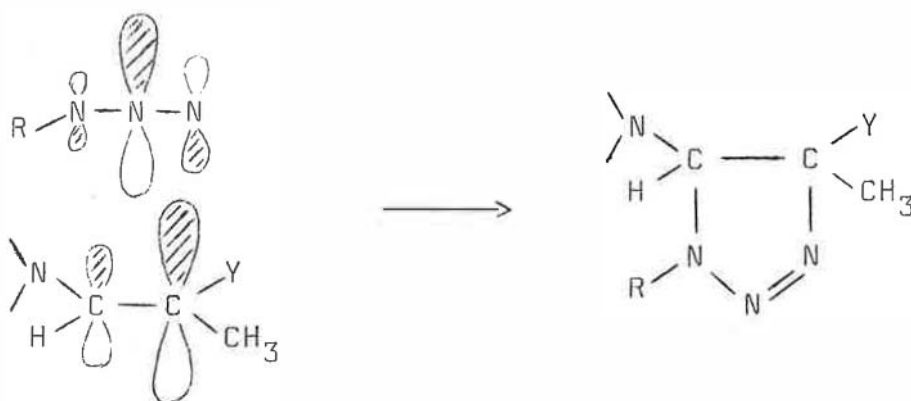
c- Orientation de la cycloaddition par le calcul des perturbations.

Il est connu que l'addition d'azides aux oléfines substituées par un groupement électroattracteur est H.O. contrôlée et que l'addition aux oléfines substituées par un groupement électrodonneur est B.V. contrôlée. En général, l'orientation est la suivante (24) et la théorie de Houck est en accord avec les résultats expérimentaux (39).

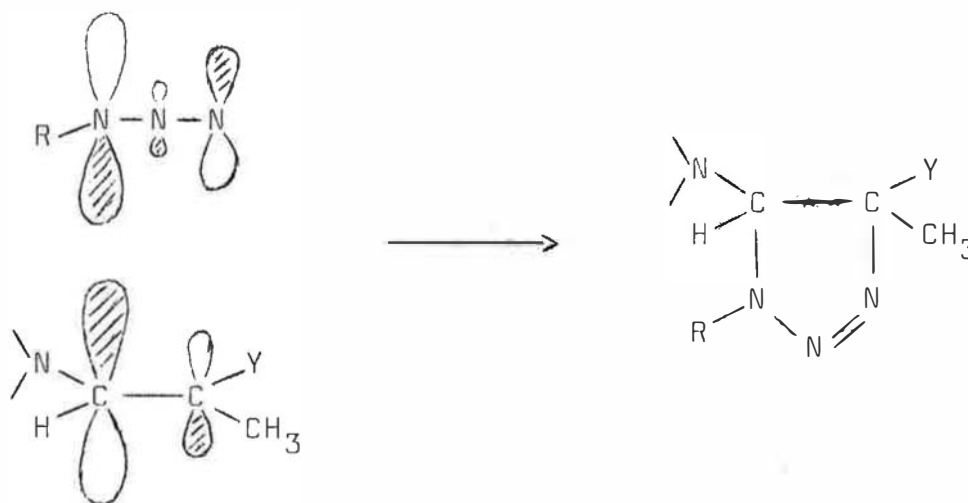


Cependant, cette théorie simplifiée ne rend pas compte du double sens d'addition observé en série méthacrylique (35). En ce qui concerne les énamines 10 et 11, compte tenu des valeurs des coefficients des orbitales frontières, le sens d'addition serait le même que la réaction soit H.O. ou B.V. contrôlée, comme cela est schématisé ci-dessous:

\* réaction B.V. contrôlée.



\* réaction H.O. contrôlée.



Donc, en ne faisant aucune hypothèse en ce qui concerne le contrôle de la réaction, la théorie simplifiée de Houck rend compte de l'orientation de l'addition des azides aux énamines 10 et 11.

Nous avons effectué le calcul de l'énergie de perturbation pour vérifier si celui-ci confirme d'une part l'orientation et d'autre part le double sens d'addition observé en série méthacrylique. Pour cela, nous avons également effectué les calculs sur des molécules telles que l'acrylate de méthyle, l'acrylonitrile et le méthoxyéthylène. La formule employée pour le calcul de l'énergie de perturbation est la formule de Klopman généralisée à quatre centres (56).

$$\Delta E = \sum_i^{\text{vac}} \sum_j^{\text{occ}} - \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{vac}} \frac{(c_{ia} c_{jb} \beta_{ab} + c_{ic} c_{jd} \beta_{cd})^2}{E_i - E_j}$$

L'énergie de perturbation du système est fonction de trois facteurs: les coefficients  $c$  des orbitales atomiques dans les orbitales frontières, les différences d'énergie de ces orbitales et les intégrales de résonance  $\beta_{ab}$  et  $\beta_{cd}$  correspondant aux deux nouvelles liaisons en cours de formation:



Les liaisons se formant au cours de la réaction étant deux liaisons C-N, nous pouvons admettre en première approximation que les termes  $\beta_{ab}$  et  $\beta_{cd}$  sont égaux:  $\beta_{ab} = \beta_{cd} = \beta_{C-N}$

La formule précédente se simplifie donc et nous ne calculerons que le terme  $\frac{\Delta E}{2\beta^2}$  fonction linéaire de  $\Delta E$ .

Les valeurs de  $\frac{\Delta E}{2\beta^2}$  figurent au tableau XXIII en utilisant uniquement les orbitales frontières et en prenant les conventions suivantes de numérotation des atomes:



Le tableau XXIII montre que, quel que soit l'azide, les triazolines suivantes doivent être obtenues:

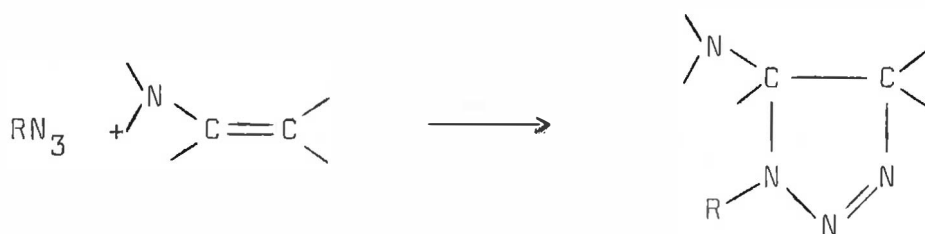
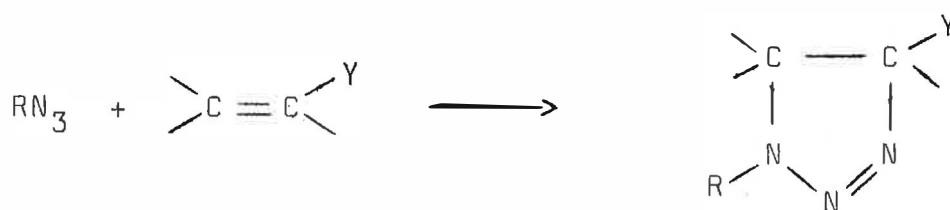


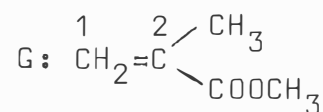
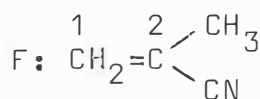
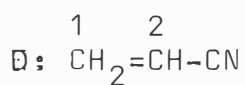
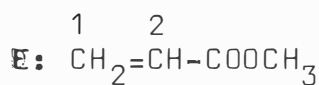
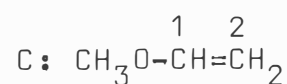
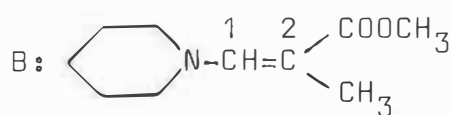
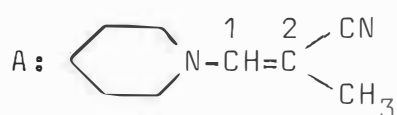
Tableau XXIII: Calcul de l'énergie de perturbation en utilisant les orbitales frontières  $\pi$ .

$\lambda = \lambda'$	$\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^1=\text{N}^3$			$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}^1=\text{N}^3$		
	HO	BV	$\Delta E$	HO	BV	$\Delta E$
A*	0,6789	0,0065	0,6854	0,7125	0,1710	0,8835
**	0,4514	0,0092	0,4606	0,5983	0,0902	0,6885
B*	0,6362	0,0059	0,6421	0,5683	0,1700	0,7383
**	0,3734	0,0078	0,3812	0,4321	0,1003	0,5324
C*	0,9568	0,0085	0,9653	0,8439	0,1759	1,0198
**				0,7405	0,1465	0,8870
D*	0,8510	0,0078	0,8588	0,8975	0,1872	1,0847
**				0,8289	0,2209	1,0498
E*	0,6466	0,0017	0,6483	0,6837	0,0403	0,7340
**				0,5794	0,0514	0,6308
F*	0,8226	0,0081	0,8347	0,8718	0,1922	1,0640
**				0,8016	0,2399	1,0415
G*	0,6504	0,0002	0,6506	0,6883	0,0726	0,7609
**				0,5872	0,0248	0,6820

légende sur la page suivante, tableau XXIII suite.

Tableau XXIII: suite

	$pCH_3OC_6H_4-N\overset{1'}{=}\overset{2'}{N}=\overset{3'}{N}$			$C_6H_5CH_2-N\overset{1'}{=}\overset{2'}{N}=\overset{3'}{N}$		
	HO	BV	$\Delta E$	HO	BV	$\Delta E$
A*	0,5943	0,1711	0,7654	0,8786	0,0205	0,8991
**	0,5024	0,0939	0,5963	0,7441	0,0110	0,7551
B*	0,4741	0,1580	0,6321	0,7587	0,0192	0,7779
**	0,3643	0,0808	0,4451	0,6017	0,0104	0,6119
C*	0,8335	0,2208	1,0543			
**	0,8066	0,0039	0,8105			
D*	0,7514	0,1918	0,9432	1,1043	0,0228	1,1271
**	0,6901	0,2242	0,9203	1,0239	0,0068	1,0307
E*	0,5728	0,0414	0,6142	0,8358	0,0049	0,8397
**	0,4885	0,0521	0,5405	0,7140	0,0062	0,7202
F*	0,7299	0,1973	0,9272	1,0725	0,0234	1,0959
**	0,6733	0,2430	0,9163	0,8328	0,0290	0,8618
G*	0,5769	0,0447	0,6216	0,8409	0,0088	0,8497
**	0,4952	0,0959	0,5911	0,7231	0,0115	0,7346



HO: interaction HO azide-BV oléfine

BV: interaction BV azide-HO oléfine

$\Delta E$ : énergie de perturbation

\* orientation 1-1' , 2-3'

\*\* orientation 1-3' , 2-1'

Ces résultats sont bien en accord avec les résultats expérimentaux. Dans le cas de la série méthacrylique, les valeurs de  $\frac{\Delta E}{2\beta^2}$

pratiquement égales rendent compte du double sens d'addition. Il faut noter que nous obtenons des résultats analogues en effectuant le calcul des perturbations en utilisant toutes les orbitales  $\pi$  occupées ou vacantes des molécules entrant en réaction et en tenant compte de la symétrie de ces orbitales (tableau XXVII).

#### d- prévision théorique concernant le double sens d'addition.

Si l'on relie linéairement la différence d'énergie de perturbation à la différence d'énergie d'activation, comme l'ont fait Bastide et coll. (63), la relation suivante est obtenue:

$$-K \cdot \Delta(\Delta E) = \Delta(\Delta G^*) = \Delta G_A^* - \Delta G_B^* = -R \cdot T \log \frac{A}{B}$$

A: concentration en isomère A

B: concentration en isomère B

R: constante des gaz parfaits

T: température en °K

K: constante empirique

La constante empirique K peut être déterminée à l'aide d'une réaction où l'on connaît avec certitude le rapport A/B. Nous prendrons pour réaction de référence l'addition du phénylazide au méthacrylate de méthyle (35).

$$\text{valeur de K: } 5151 \frac{\text{Kcal.}^\circ\text{K}}{\text{u.a.}}$$

Bastide et Coll. ont trouvé une constante K égale à 471 pour l'addition du phénylazide au méthacrylate de méthyle à l'aide de la méthode CNDO/2 (63). Ces deux valeurs de K sont notablement différentes, ce qui peut s'expliquer car les méthodes INDO et CNDO/2 ne donnent pas des résultats identiques en ce qui concerne les coefficients et les énergies des orbitales.

Les résultats figurent au tableau XXIII bis et nous pouvons constater que l'accord entre le pourcentage de double sens d'addition expérimental et calculé n'est pas satisfaisant, surtout en ce qui concerne l'acrylonitrile pour lequel la théorie prévoit deux sens d'addition.



En conclusion, nous pouvons dire que:

- la théorie simplifiée de Houck rend compte des résultats expérimentaux lorsqu'un seul sens d'addition est observé. De plus, elle est applicable dans le cas où les deux termes  $\beta$  sont égaux ou très peu différents, dans le cas contraire il convient de faire certaines réserves quant aux conclusions.

- le calcul de l'énergie de perturbation, en utilisant uniquement les orbitales frontières H.O. et B.V. semble être suffisant pour rendre compte de l'orientation de la cycloaddition.

Remarque: essai d'interprétation de l'orientation de la cycloaddition au moyen de la polarisation des liaisons.

Le tableau XXIV montre que l'orientation de la cycloaddition ne peut être interprétée au moyen de la polarisation de la double liaison, comme cela a été montré également par d'autres auteurs (42b).

### 3°) Essai d'interprétation théorique de la réactivité.

#### a- essai d'interprétation à l'aide des orbitales frontières.

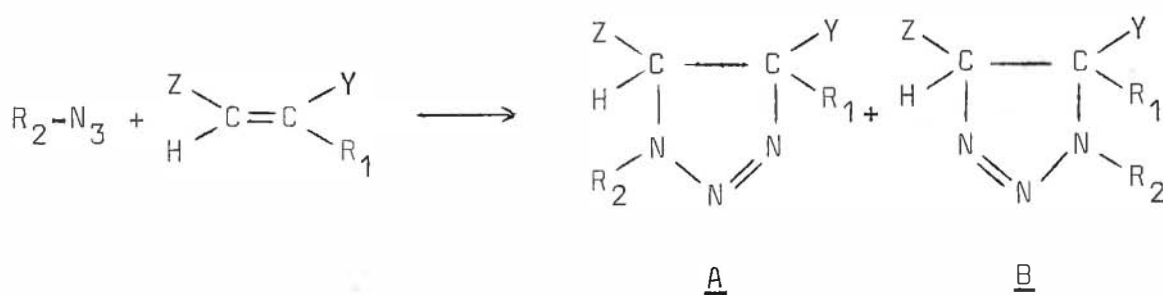
Dans le tableau XXV nous avons rassemblé les valeurs des différentes énergies des orbitales frontières calculées selon la méthode INDO, des azides et des oléfines utilisés au cours de ce travail. Il ressort de ces valeurs des énergies que, comme l'a signalé Sutsman (33), un groupement électroattracteur abaisse l'énergie des orbitales frontières, tandis qu'un groupement électrodonneur l'augmente. En outre, un accroissement de la conjugaison entraîne un "tassement" de ces mêmes énergies. Ainsi dans le cas des énamines 10 et 11, le tableau XXV montre que la différence d'énergie entre les orbitales H.O. et B.V. est moins importante que pour les autres oléfines.

Sutsman (33, 41) a tenté de relier la réactivité des cycloadditions dipolaires 1,3 aux propriétés des orbitales frontières, à l'aide de la méthode des perturbations du second ordre. Plus la différence entre les énergies des orbitales frontières est faible pour une interaction donnée, plus la réactivité sera importante. La courbe reliant la constante de vitesse aux énergies de l'orbitale H.O. de différentes oléfines entrant en réaction avec le phénylazide est représentée ci-après:



TABLEAU XXIV

Prévision concernant l'orientation des azides organiques sur les oléfines au moyen de la polarisation de la double liaison





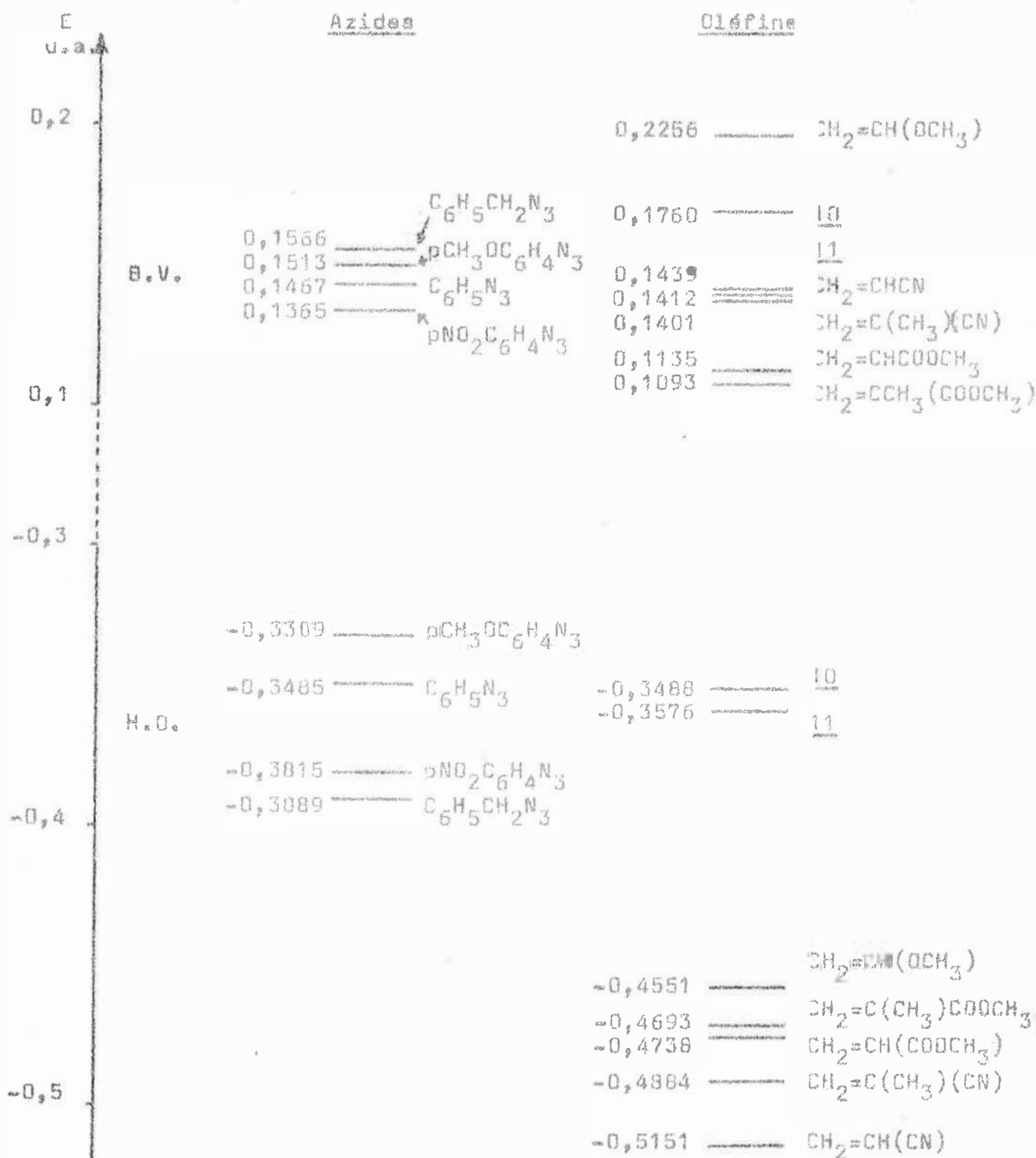
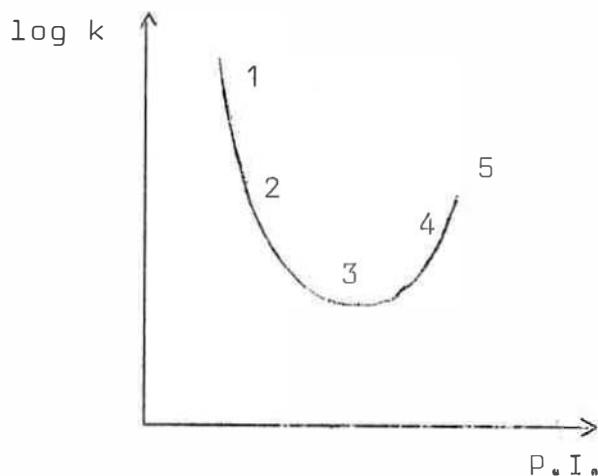
$R_2 \backslash R_1$	Z	H	H	H	CH <sub>3</sub> O		
	Y	CN	CN	COOCH <sub>3</sub>	H	CN	COOCH <sub>3</sub>
		H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	théo.	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>B</u>	<u>B</u>	<u>B</u>
	exp.	<u>A</u>	<u>A</u> + <u>B</u>	<u>A</u> + <u>B</u>	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>
p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	théo.	<u>B</u>	<u>B</u>	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>
	exp.	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>
p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	théo.	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>B</u>	<u>B</u>	<u>B</u>
	exp.	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	théo.	<u>B</u>	<u>B</u>	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>A</u>
	exp.	<u>A</u>	-	-	-	<u>A</u>	<u>A</u>

TABLEAU XXV: Energies des orbitales frontières de divers azides organiques et oléfines.





- 1: oléfine très riche en électrons
- 2: oléfine riche en électrons
- 3: éthylène
- 4: oléfine pauvre en électrons
- 5: acétylénique pauvre en électrons

(potentiel d'ionisation de l'oléfine)

Les oléfines riches ou pauvres en électrons sont également réactives vis à vis du phénylazide, en effet la courbe passe par un minimum pour les oléfines non activées; les deux branches de la courbe correspondent à une interaction différente.

Dans le cas des énamines 10 et 11, du fait du "tassement" des énergies des orbitales frontières, le contrôle de la réaction ne peut être dégagé sans ambiguïté puisque les deux interactions H.O.-B.V. de l'un ou de l'autre des réactants seront nettement moins différenciées que pour les oléfines types: riche ou pauvre en électrons. Les valeurs de  $1/\Delta E_i$  du tableau XXVI montrent bien cet état de chose: la réaction de l'énamine 11 avec le p.nitrophénylazide semble être B.V. contrôlée tandis qu'avec le p.méthoxyphénylazide elle semble être H.O. contrôlée. Les oléfines types riches ou pauvres en électrons, ont été incluses dans cette étude pour pouvoir comparer les résultats théoriques.

Dans une première approche, Sutsman (40) propose que l'énergie de perturbation est principalement fonction de l'énergie des orbitales frontières, les coefficients étant considérés constants. Il obtient alors la formule suivante:



$$\Delta E = A \cdot \beta^2 \left( \frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2} \right)$$

$$\Delta E_1 = E_{BV \text{ azide}} - E_{HO \text{ oléfine}}$$

$$\Delta E_2 = E_{BV \text{ oléfine}} - E_{HO \text{ azide}}$$

TABLEAU XXVI

Termes en  $1/\Delta E_i$  pour les réactions:  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} C=C \begin{matrix} Y \\ R_3 \end{matrix} + ArN_3$

$R_1$	$R_2$	$R_3$	Y	Ar	$1/\Delta E_1$	$1/\Delta E_2$	$1/\Delta E_1 + 1/\Delta E_2$
	H	CH <sub>3</sub>	CN	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,0605 2,0182 1,9996	1,0919 1,1964 1,9940	3,1624 3,9446 3,9936
H		CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,0239 1,9829 1,9650	1,9033 2,0309 2,1061	3,9272 4,0138 4,0711
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	H	H	H	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1,9857 1,9463 1,9290	1,6231 1,7150 1,7652	3,8890 3,6613 3,6942
H	H	H	CN	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1,5394 1,5156 1,5051	1,9131 2,0420 2,1182	3,4525 3,5576 3,6233
H	H	H	COOCH <sub>3</sub>	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1,6385 1,6116 1,5997	1,9904 2,1645 2,2502	3,6289 3,7761 3,8499
H	H	CH <sub>3</sub>	CN	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1,5989 1,5156 1,5051	1,9172 2,0420 2,1182	3,5161 3,5576 3,6233
H	H	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,6507 1,5733 1,5620	2,0375 2,0475 2,1231	3,6882 3,6882 3,6851
CH <sub>3</sub> O	H	H	H	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1,6903 1,6617 1,6491	1,6472 1,7418 1,7969	3,3375 3,4035 3,4460

Dans notre cas, le terme  $\beta^2$  peut être mis en facteur puisque les deux nouvelles liaisons qui se forment sont deux liaisons identiques et que nous supposons une approche symétrique des deux réactants.

L'examen du tableau XXVI montre que cette formule ne rend pas compte de la réactivité des azides. L'ordre de réactivité est exact pour les oléfines pauvres en électrons mais il ne l'est pas pour les oléfines riches en électrons.

La séquence de réactivité des azides peut être retrouvée en privilégiant une interaction. En effet, si l'interaction préférentielle est l'interaction B.V. azide-H.O. oléfine riche, l'ordre est en accord avec la séquence expérimentale.

De plus, Huisgen a montré que la constante de vitesse était fonction du coefficient  $\sigma$  de Hammett ( $\log k = a\sigma + b$ ) (24). Les valeurs  $1/\Delta E_1$  (tableau XXVI) sont fonctions linéaires du coefficient  $\sigma$  de Hammett (figure IV) et cette linéarité n'est vérifiée que pour la seule interaction envisagée. Donc la constante de vitesse  $k$  semble obéir à la relation empirique suivante:

$$\log k = \frac{a}{\Delta E_i} + b$$

$\Delta E_1$ : réaction B.V. contrôlée  
 $\Delta E_2$ : réaction H.O. contrôlée

Sutsmann (41) et Bastide (42a) ont montré que les valeurs des coefficients  $\rho$  de Hammett rendent compte de l'interaction prépondérante. Pour les valeurs positives de  $\rho$  la réaction est B.V. contrôlée alors que pour les valeurs négatives de  $\rho$  la réaction est H.O. contrôlée. La figure IV confirme ces résultats et de plus rend compte de la réactivité des différentes oléfines par comparaison aux valeurs absolues des coefficients  $\rho$  de Hammett.

Il semble donc que pour avoir une approche satisfaisante de la réactivité, il faille privilégier une interaction par rapport à l'autre dans le cas des oléfines substituées par un groupement électrodonneur ou électroattracteur.

b- essai d'interprétation à l'aide du calcul de l'énergie de perturbation.

En utilisant uniquement les orbitales frontières, le tableau XXVI montre que:

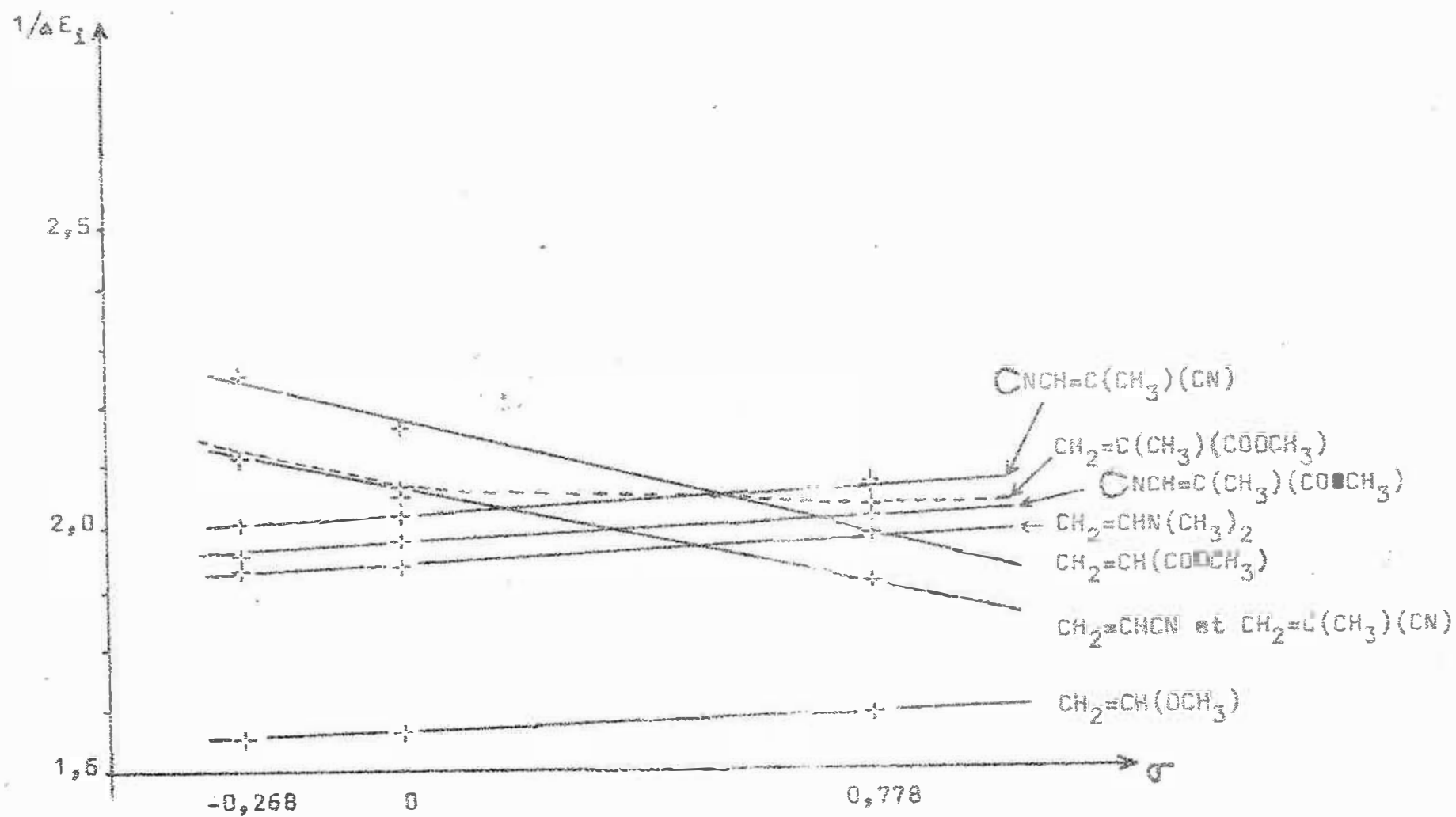
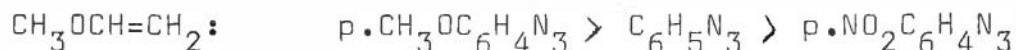
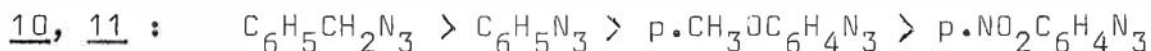


FIGURE IV: Relation  $1/\Delta E_1 = f(\sigma \text{ Hammett})$

. l'interaction préférentielle calculée est l'interaction H.O. azide - B.V. oléfine quelle que soit l'oléfine.

. la séquence de réactivité des azides est variable selon l'oléfine utilisée, en effet:



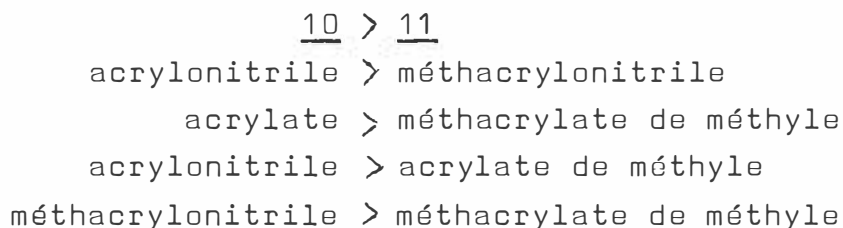
acrylo et méthacrylonitriles :



acrylate et méthacrylate de méthyle :



. l'ordre de réactivité des oléfines est le suivant :



Si la séquence de réactivité entre les énamines 10 et 11 est correcte, par contre elle est inexacte entre les autres oléfines, il en est de même si l'on privilégie une interaction par rapport à l'autre.

Donc le calcul de l'énergie de perturbation  $\Delta E$  en se limitant aux orbitales frontières rend compte de l'orientation de l'addition mais est inefficace pour expliquer la réactivité.

Nous avons alors calculé l'énergie de perturbation en utilisant toutes les orbitales  $\pi$  des oléfines et des azides, en respectant la symétrie des orbitales. Les résultats de ces calculs figurent au tableau XXVII.

L'examen de ce tableau montre que le benzylazide ne suit pas les ordres de réactivité connus comme nous l'avons remarqué en utilisant les méthodes de résolution précédentes. Pour expliquer ce fait, nous pouvons faire plusieurs hypothèses:

Tableau XXVII: Calcul de l'énergie de perturbation en utilisant toutes les orbitales  $\pi$ .

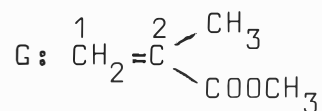
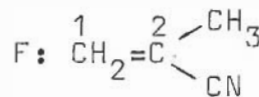
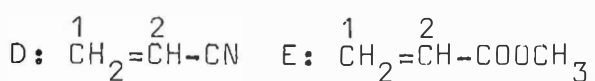
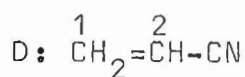
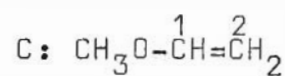
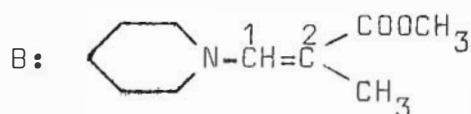
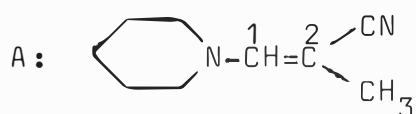
$\lambda =$	$\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}^1=\text{N}=\text{N}^3$			$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}^1=\text{N}=\text{N}^3$		
	HO	BV	$\Delta E$	HO	BV	$\Delta E$
A*	1,2796	0,6813	1,9609	1,4737	0,6539	2,1276
**				1,2888	0,5264	1,8152
B*	1,1781	0,6637	1,8418	1,3365	0,6439	1,9804
**				1,2559	0,6015	1,8574
C*	1,3576	0,7179	2,0755	1,4364	0,6971	2,1335
**				1,4090	0,3185	1,7275
D*	1,4905	0,6528	2,1433	1,5855	0,6336	2,2191
**				1,5639	0,6387	2,2026
E*	0,8435	0,6426	1,5361	0,9547	0,5974	1,5521
**				0,8332	0,6227	1,4559
F*	1,4647	0,6496	2,1143	1,5568	0,6316	2,1884
**				1,5390	0,6453	2,1844
G*	1,4969	0,4962	1,9932	1,5874	0,6249	2,2123
**				1,5530	0,6317	2,1847

légende sur la page suivante, tableau XXVII suite.



Tableau XXVII: suite

$\lambda = \langle$	$p\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-N}^1=\text{N}^2=\text{N}^{2'}$			$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-N}^1=\text{N}^2=\text{N}^{2'}$		
	HO	BV	$\Delta E$	HO	BV	$\Delta E$
A*	1,3637	0,6455	2,0092	1,3722	0,6510	2,0232
B*	1,3452	0,6385	1,9837	1,4255	0,6313	2,0568
C*	1,4444	0,6894	2,1328			
D*	1,5974	0,6275	2,2249	1,6030	0,6254	2,2284
E*	0,9619	0,5725	1,5344	0,9648	0,6035	1,5683
F*	1,6718	0,6257	2,2975			



HO: interaction HO azide-BV oléfine

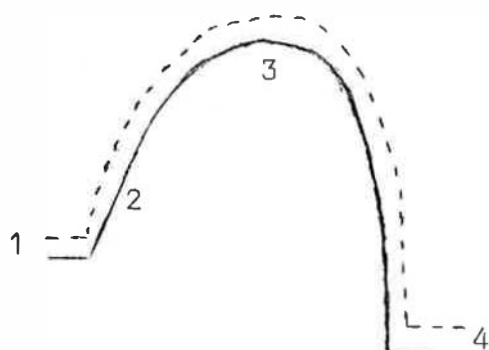
BV: interaction BV azide- HO oléfine

$\Delta E$ : énergie de perturbation

\* orientation 1-1' , 2-3'

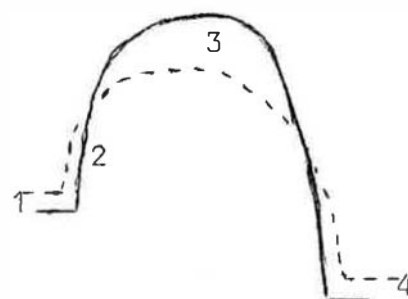
\*\* orientation 1-3' , 2-1'

- la géométrie employée n'est pas correcte, donc les énergies et les coefficients des orbitales ne le sont pas non plus.
- cet azide est trop différent des autres arylazides utilisés et les interactions secondaires sont trop différentes pour pouvoir comparer les résultats obtenus. En effet, les chemins réactionnels peuvent se croiser et de ce fait, les valeurs de l'énergie de perturbation ne sont plus comparables.
- la méthode elle-même n'est pas adaptée pour rendre compte de la réactivité.



(I)

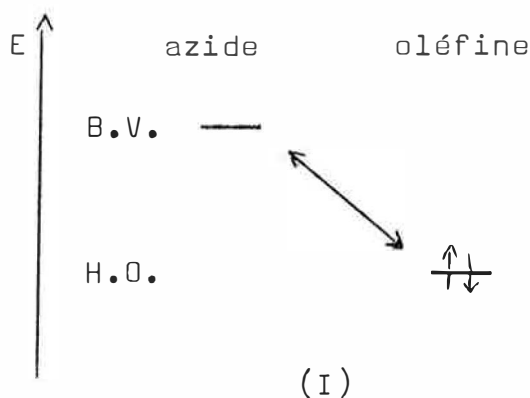
1: produits de départ  
2: méthode des perturbations



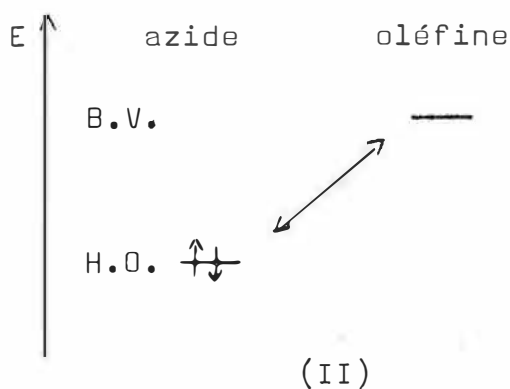
(II)

3: état de transition  
4: produit final

L'examen du tableau XXVII montre que là encore les valeurs de l'énergie de perturbation ne suivent ni la réactivité des azides, ni celle des oléfines en général, puisque dans tous les cas le p.nitrophénylazide serait l'azide le moins réactif, ce qui n'est pas vérifié expérimentalement. Par contre, si l'on privilégie une interaction ( interaction I pour les oléfines riches en électrons, interaction II pour les oléfines pauvres en électrons ) la séquence de réactivité est conforme à la séquence expérimentale.



(I)



(II)

De plus, en privilégiant une interaction, les valeurs de l'énergie de perturbation sont des fonctions linéaires du coefficient  $\sigma$  de Hammett comme le montre la figure V.

En conclusion, **il** ne semble pas qu'il y ait de relation simple entre l'énergie de perturbation calculée à l'aide de la formule de Klopman et la constante de vitesse de la réaction. Cependant, cette théorie suppose pour être applicable à un tel problème, que les chemins réactionnels ne se croisent pas. Or rien ne permet de l'affirmer lorsque les substituants de l'azide ou de l'oléfine sont modifiés. En outre, dans ce calcul, les interactions électrostatiques ont été négligées ainsi que les interactions secondaires entre les substituants. Enfin, l'approche a été supposée symétrique, ce qui n'est pas obligatoire du fait de l'atome central du dipôle et des substituants différents du dipôle et du dipolarophile.

Néanmoins, cette étude nous a permis de montrer que la réactivité peut être qualitativement comprise en privilégiant l'interaction qui correspond au terme  $1/\Delta E_1$  linéaire en fonction du coefficient  $\sigma$  de Hammett.

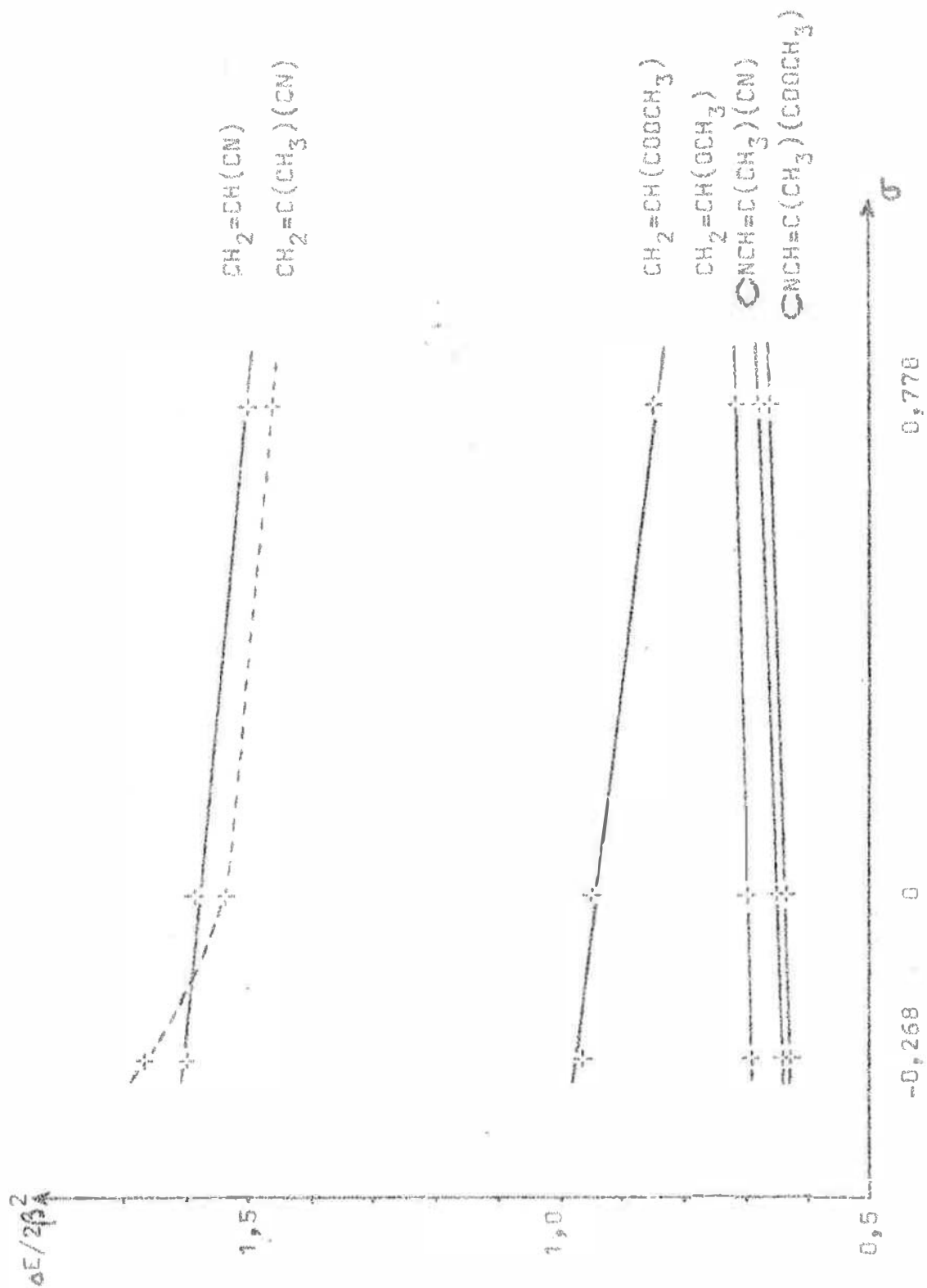


FIGURE V: Relation  $\Delta E/2\beta^2 = f(\sigma_{\text{Hammett}})$

REMARQUE/

Les éthers et thioéthers vinyliques 17 et 18 sont très peu réactifs vis à vis des azides organiques.

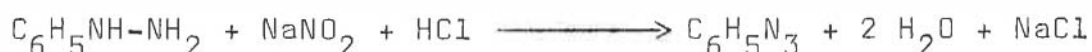
En effet, mis en présence de para méthoxyphénylazide ou de tosyl-azide, aussi bien à 62°C qu'à température ambiante, aucune réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 n'est mise en évidence au bout de quatre mois (réaction à 62°C) et dix mois (réaction à température ambiante).

## PARTIE EXPERIMENTALE

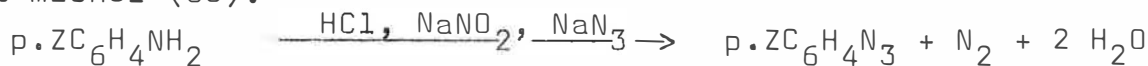
### I- SYNTHÈSE DES AZIDES ORGANIQUES.

Le mode opératoire de la préparation des azides organiques utilisés est décrit dans la littérature.

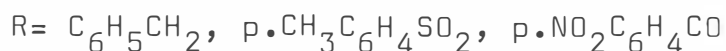
Le phénylazide est préparé par diazotation de la phénylhydrazine (64).



Les arylazides substitués sont obtenus selon la méthode de Noelting et Michel (65).



Les benzyl, tosyl et benzoylazides sont obtenus par substitution nucléophile du dérivé halogéné correspondant, à l'aide de l'azoture de sodium (66).



### II- SYNTHÈSE DES TRIAZOLINES.

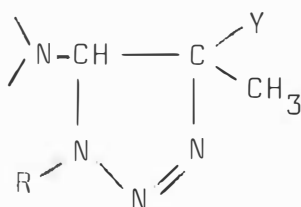
#### Mode opératoire général:





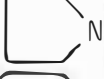


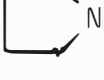


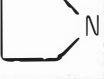
L'azide et le dipolarophile sont mélangés en quantité stœchiométrique et sont placés, sans solvant, dans un bain thermostaté à 62°C. Lorsque la réaction est effectuée à 22°C, le mélange énamine-azide est dissous dans de l'éther.

Les températures de réaction et les pourcentages de triazoline formée sont indiqués dans le tableau XVI.

Lorsque le mélange n'est pas solide, la triazoline précipite par refroidissement après dissolution dans le minimum d'éthanol. Dans tous les cas, les triazolines sont recristallisées dans de l'étha-

Tableau XVI: Isomères 35 et 36 obtenus



N-	R	Y	t° réaction	mélange* trans/cis	isomère pur	F °C
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	22	16/84	cis	134
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	62	22/78	cis	150
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOCH <sub>3</sub>	62	85/15	trans	102
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOCH <sub>3</sub>	62	78/22	trans	92
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOCH <sub>3</sub>	62	64/36	trans	100
	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN	62	16/84	cis	162
	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN	62	50/50	cis	167
	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN	62	27/73	cis	152
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN	22	10/90	cis	127
	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOCH <sub>3</sub>	62	82/18	trans	130
	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOCH <sub>3</sub>	62	84/16	trans	145
	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOCH <sub>3</sub>	62	78/22	trans	130

\*: trans: Y en trans du groupement aminé





no1 à 95°. Les différents points de fusion sont rassemblés dans le tableau XVI.

Les analyses élémentaires des triazolines figurent au tableau XVII.

### III- ETUDE CINETIQUE DE LA CYCLOADDITION DES AZIDES AUX OLEFINES 10 ET 11.

Les cinétiques ont été effectuées dans un bain thermostaté à 42°C dans le tétrachlorure de carbone utilisé comme solvant. La spectrophotométrie infra-rouge a été utilisée pour déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k$ . L'appareil utilisé est un appareil Perkin Elmer modèle 225, à double faisceau avec une cuve de 0,02 mm (NaCl) pour la solution à doser et une cuve à épaisseur variable pour la solution de référence. La transmittance  $T$  est mesurée après avoir tracé une courbe d'étalonnage pour chaque azide:  $D = \log (1/T) = f(\text{concentration})$ . Il est simple alors d'avoir à tout instant  $t$  la concentration en azide restant en mesurant la transmittance  $T$ . Les tableaux XVIII et XIX donnent à titre d'exemple une mesure cinétique. Les concentrations initiales  $A_0$  et  $B_0$  sont données au tableau XX.

### IV- SPECTRE DE MASSE DE 35b.

m/e	269	253	242	241	240	214	213	188	187	184	160
%	1	1	1	2	7	3	2	11	20	3	10

m/e	150	149	135	121	119	118	110	104	93	91	84	83
%	100	33	64	15	20	15	20	15	30	25	25	20

m/e	77	64
%	25	15

source: 90°C , introduction directe: 50°C , pression:  $6.10^{-7}$  Th  
énergie: 70 eV , résolution: 2600

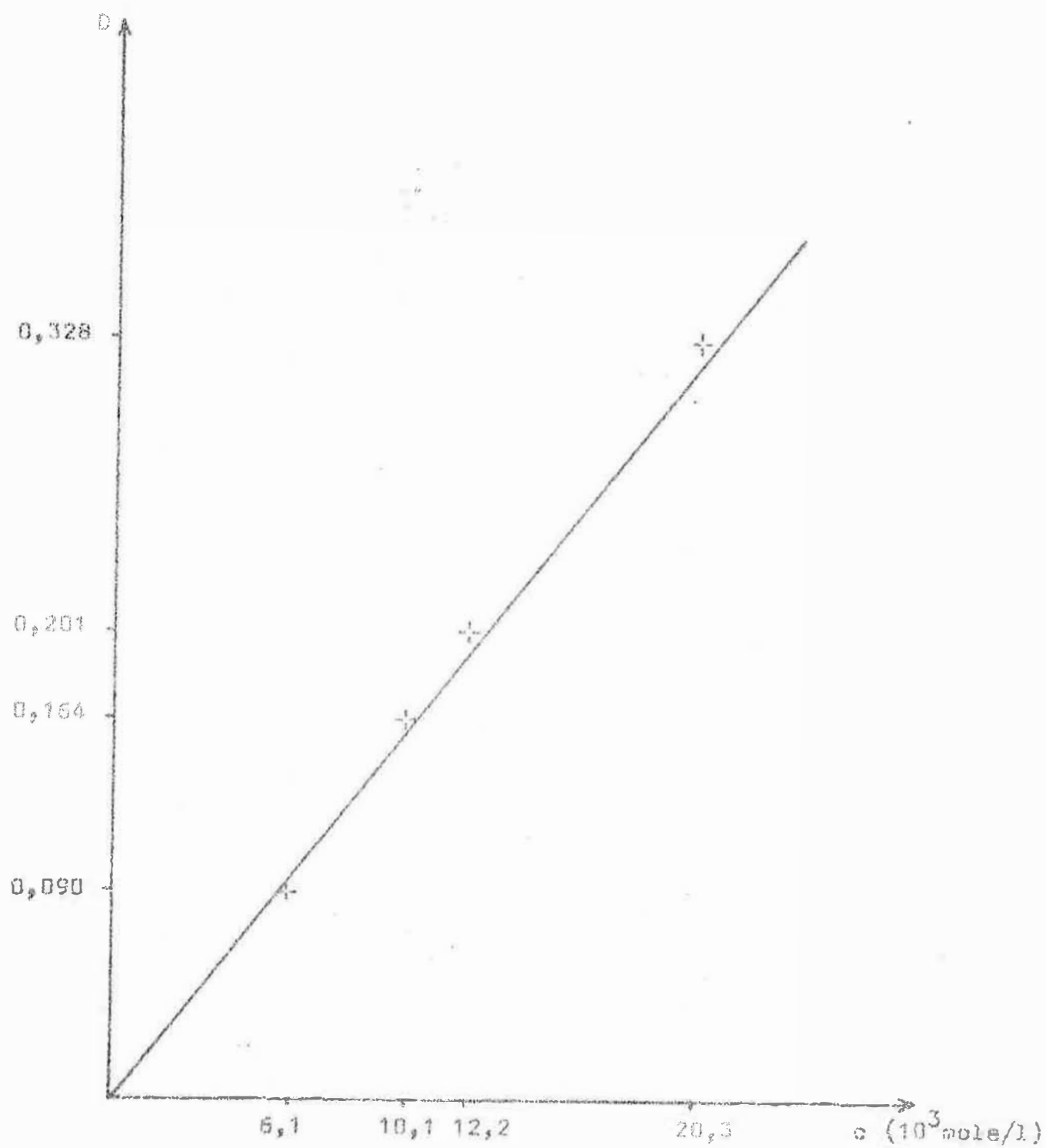


TABLEAU XVIII: Courbe d'étalonnage  $D=f(c)$  pour  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$

TABLEAU XIX

Exemple d'une mesure cinétique  $C_6H_5N_3 + 10d$ 

temps (h)	0	1,25	10	16,25	25,50	42,50	54,00
T		45	46	48	49	50	53
1/T		2,222	2,153	2,127	2,040	2,000	1,884
D		0,347	0,333	0,328	0,310	0,301	0,275
A- $\alpha$	0,0222	0,0216	0,0208	0,0204	0,0194	0,0188	0,0171
$\alpha$	0	0,0006	0,0014	0,0018	0,0026	0,0032	0,0051
B- $\alpha$	0,1936	0,1930	0,1922	0,1918	0,1910	0,1904	0,1885
$\frac{B-\alpha}{A-\alpha}$		8,56	9,27	9,40	9,84	10,12	11,03
$\frac{A(B-\alpha)}{B(A-\alpha)}$	1	0,9844	1,0677	1,0810	1,1316	1,1638	1,2722
$\text{Log} \frac{A(B-\alpha)}{B(A-\alpha)}$	0	0,0068	0,0284	0,0362	0,0537	0,0659	0,1046
$\frac{2,3}{B-A} \log \frac{A(B-\alpha)}{B(A-\alpha)}$	0	0,0915	0,3810	0,4855	0,7195	0,8828	1,4012
k		0,07	0,04	0,03	0,0282	0,0210	0,265

Constantes: A=0,0222 mole/l

B=0,1936 mole/l

B-A =0,1714 mole/l

A/B = 0,115

 $\frac{2,3}{B-A} = 13,4$  l/mole

TABLEAU XX

Concentration initiale en azide et oléfines 10 et 11

$p\text{-ZC}_6\text{H}_4\text{N}_3$ Z =		$\text{NO}_2$	Br	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{O}$
<u>10d</u>	A	0,0145	0,0153	0,0222	0,0234	0,0230
	B	0,0979	0,0101	0,1936	0,1970	0,2008
<u>11c</u>	A	0,0121	0,0142	0,0236	0,0226	0,0243
	B	0,1002	0,0101	0,1901	0,1942	0,2006

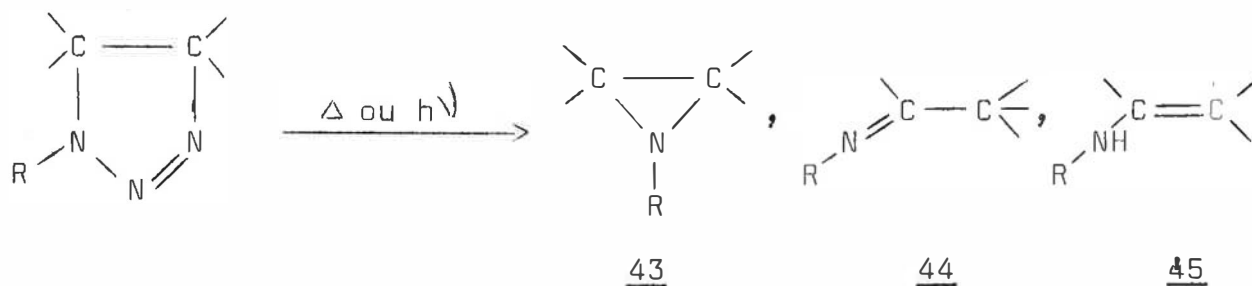
## CHAPITRE II

### THERMOLYSE ET PHOTOLYSE DES AMINO-5, CYANO (OU CARBOMETHOXY)-4 TRIAZOLINES

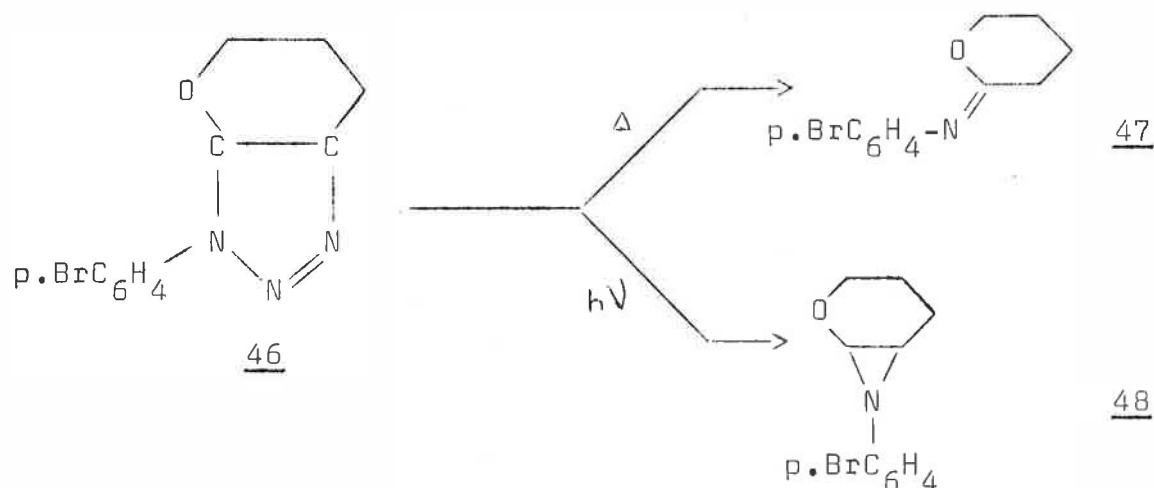
#### A- RESULTATS ANTERIEURS.

##### 1°) Obtention d'aziridines, d'azométhines et d'énamines.

Les produits principaux obtenus par thermolyse ou par photolyse des triazolines sont des aziridines 43, des azométhines 44 ou des énamines 45 ( 67 à 74).



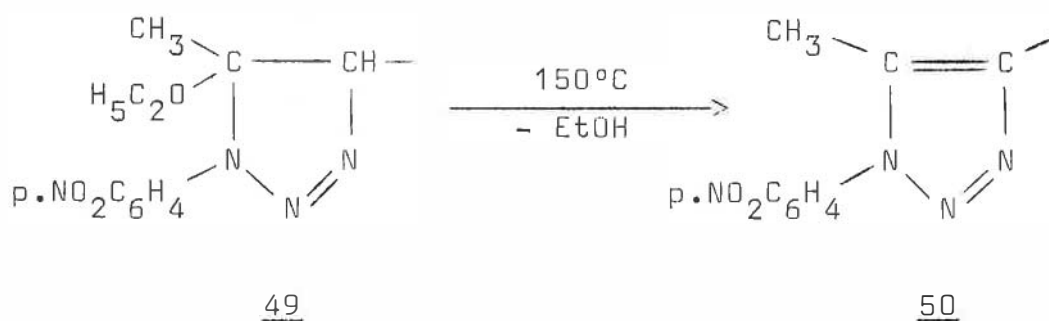
Scheiner a montré qu'il est préférable de photolyser les triazolines si l'on veut améliorer le rendement en aziridine (72, 75, 76, 77, 78). L'exemple suivant illustre bien cette observation:



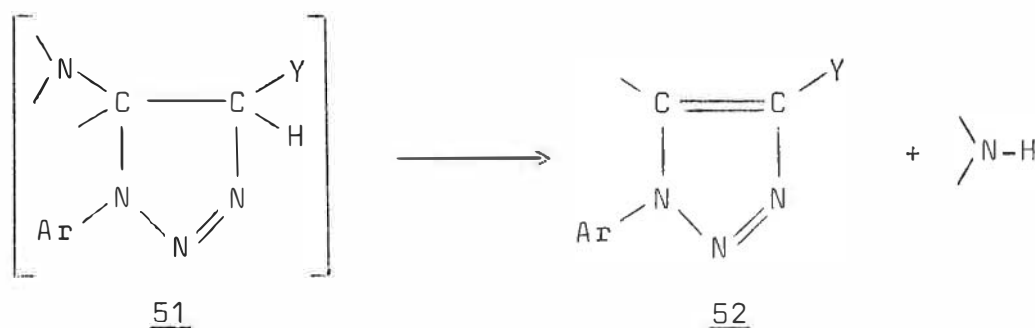
La thermolyse de la triazoline 46 conduit uniquement à l'anile 47 alors que la photolyse donne l'aziridine 48.

## 2°) Obtention de triazole.

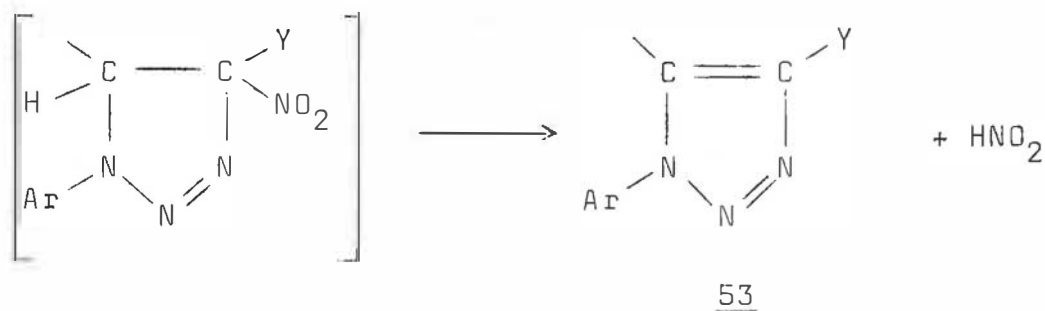
Sous l'action de la chaleur, certaines triazolines 49 obtenues par addition d'arylazides aux éthers vinyliques conduisent à des triazoles 50 avec élimination d'alcool (79, 80).



De même les énamines substituées par un groupement attracteur activant (carbonyle, sulfonyle, nitro) en position  $\beta$  et possédant un atome d'hydrogène en  $\alpha$  de Y, ne donnent pas les triazolines attendues 51, mais les triazoles 52 résultants de l'élimination d'une molécule d'amine (32).

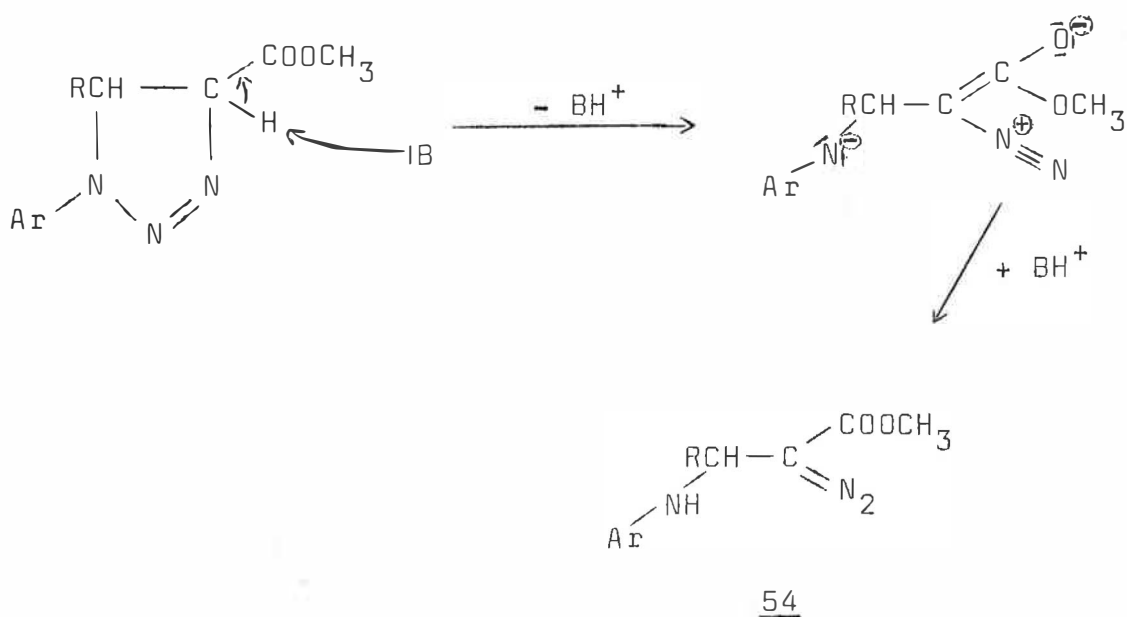


En outre Piet (87) a montré que les oléfines nitrées non substituées en  $\beta$  réagissent avec les azidobenzènes et conduisent directement au triazole correspondant 53.

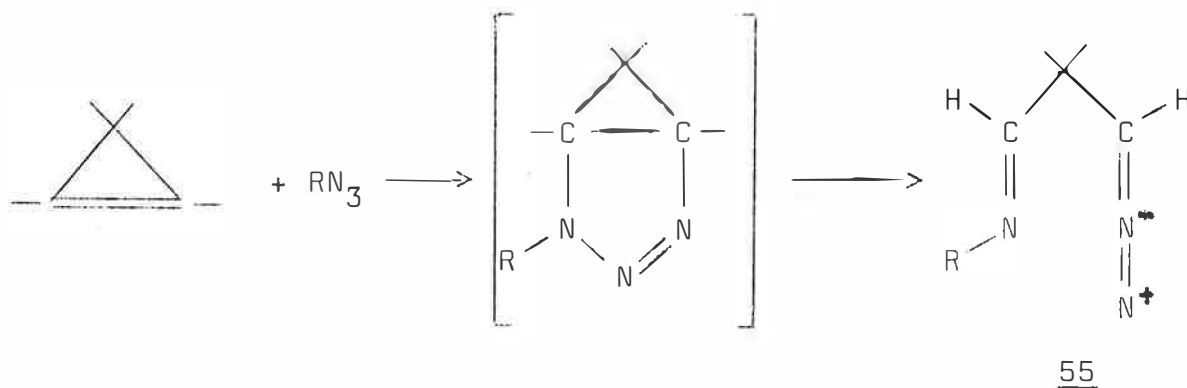


### 3°) Obtention de dérivés diazoïques.

Les triazolines portant un groupement électroattracteur ester, cétone ou nitrile et ayant un atome d'hydrogène en  $\alpha$  de ce groupement s'isomérisent en dérivés diazoïques soit par ouverture spontanée du cycle (24, 82), soit sous l'action d'un catalyseur tel que la triéthylamine (24).

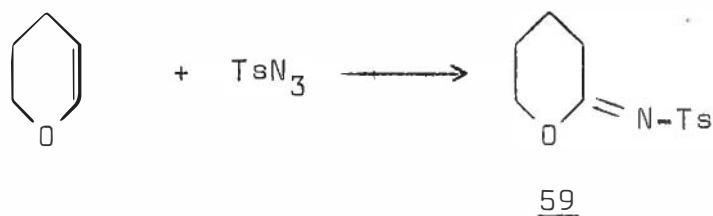
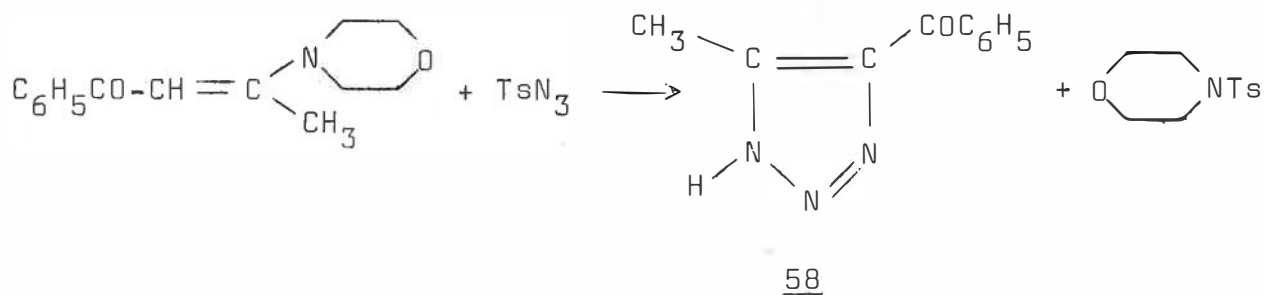
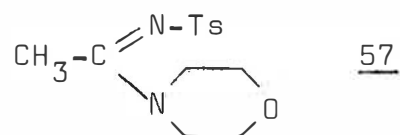
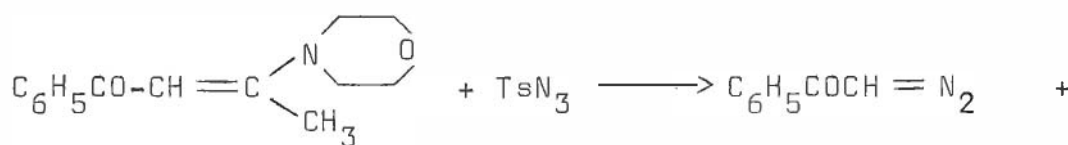
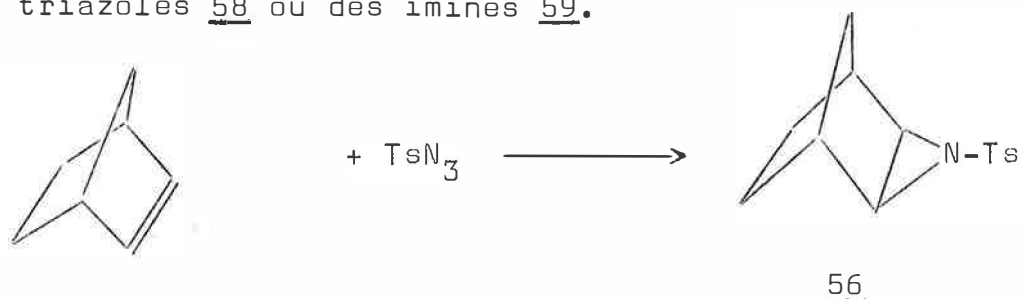


De même, l'addition du phénylazide aux cyclopropènes conduit à un dérivé diazoïque 55 (83, 84).



#### 4°) Cas particulier du tosylazide.

Cet azide ne conduit pas à des triazolines stables, elles sont simplement "admises" comme intermédiaires réactionnels (34). Les triazolines transitoires peuvent évoluer différemment selon la nature de l'oléfine et conduire à des aziridines 56, des amidines 57, des triazoles 58 ou des imines 59.

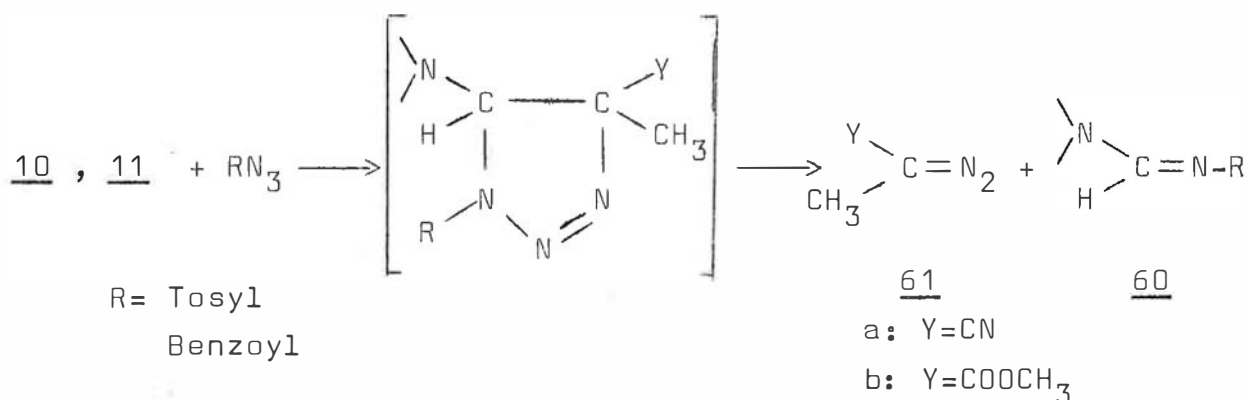




## B- THERMOLYSE DES TRIAZOLINES 35 ET 36.

### I- ADDITION DES TOSYL ET BENZOYLAZIDES AUX ENAMINES 10 ET 11.

Comme il a été signalé au chapitre précédent, quelle que soit l'énamine utilisée, 10 ou 11, l'addition du tosyl ou du benzoylazide ne conduit pas à une triazoline stable. Lors de l'addition, il se forme une amidine 62 et un composé diazoïque 63 résultant d'un transfert de diazo.



Les caractéristiques spectroscopiques des composés 60 figurent au tableau XXVIII.

Tableau XXVIII : caractéristiques spectroscopiques de 60

n°	N-	R	R.M.N. (δ/TMS)*			I.R. (nujol)
			H <sub>α</sub>	CH <sub>3</sub> (Ts)	H <sub>arom</sub>	ν C=N
<u>60a</u>		Ts	8,16	2,40	7,28-7,80	1600
<u>60b</u>		Ts	8,26	2,40	7,28-7,80	1620
<u>60c</u>		Ts	8,26	2,40	7,26-7,80	1610
<u>60d</u>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NH	Ts	8,17	2,38	7,25-7,75	1605
<u>60e</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH	Ts	8,12	2,34	7,24-7,60	1640
<u>60f</u>		p.NO <sub>2</sub> benzoyl	8,24	-	7,60-8,30	1620

\*: solvant = CDCl<sub>3</sub> sauf pour 60e où le solvant est le DMSO.

Les caractéristiques spectroscopiques des diazocomposés 61 sont les suivantes:

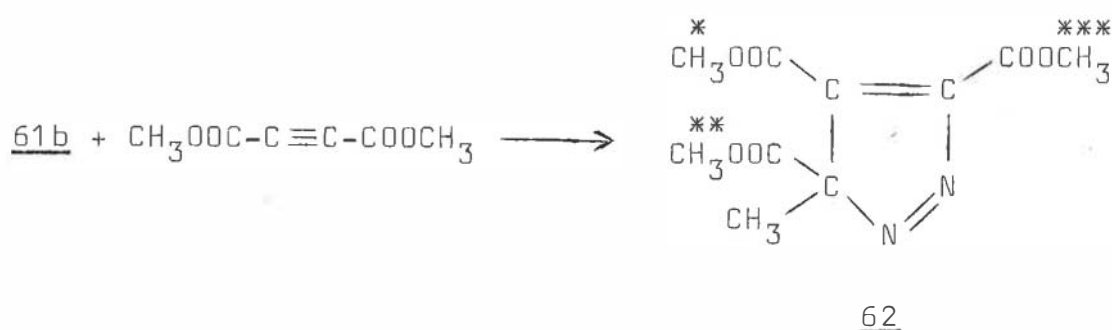
61a: RMN(CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub>=1,78

IR(film liquide):  $\nu_{N_2}$ =2120 ,  $\nu_{CN}$ =2190

61b: RMN(CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub>=1,96 , OCH<sub>3</sub>=3,78

IR(film liquide):  $\nu_{N_2}$ =2150 ,  $\nu_{CO}$ =bande large

Le diazocomposé 61b a été également caractérisé par son produit d'addition à l'acétylène dicarboxylate de méthyle. La pyrazolénine 62 obtenue présente les caractéristiques suivantes:



62: RMN(CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub>=2,84 , CH<sub>3</sub>O=3,90 (\*), 3,98 (\*\*), 4,12 (\*\*\*)

IR(nujol):  $\nu_{C=O}$ : 1728-1760

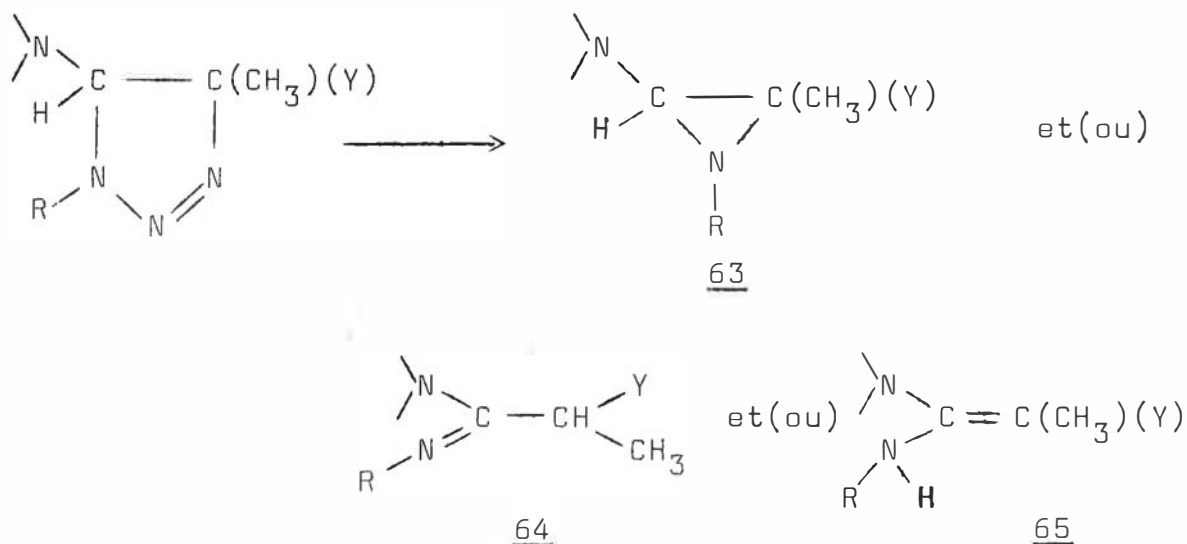
Note: il n'a pas été possible de préparer la pyrazolénine correspondant au diazoïque 61a. Celui-ci n'est également pas réactif vis à vis de l'acide p.nitro benzoïque.

Contrairement aux autres azides, le tosyl et le benzoylazide sont plus réactifs avec les énamines 11 (Y=COOCH<sub>3</sub>) qu'avec les énamines 10 (Y=CN) secondaires ou tertiaires. En effet la réaction du tosylazide avec les énamines 11 est pratiquement instantanée à température ambiante tandis qu'avec les énamines 10 secondaires la réaction demande environ trente heures avant d'être terminée et une dizaine d'heures avec les énamines tertiaires 10. Cette inversion de l'ordre de réactivité des énamines semble indiquer que les interactions secondaires des substituants ne sont pas négligeables. D'autre part, le facteur électrostatique doit être considérablement modifié par rapport à celui mis en jeu lors des réactions avec les azides étudiés précédemment.

## II- THERMOLYSE DES TRIAZOLINES 35 ET 36.

Les résultats de la littérature nous laissent prévoir

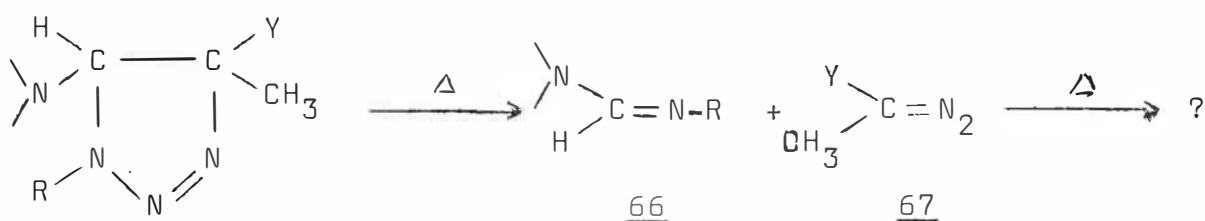
l'obtention d'aziridines 63, d'amidines 64 et (ou) de l'oléfine 65.



Lors de la thermolyse des triazolines 35 et 36, aucun de ces composés n'est obtenu et il faut distinguer deux cas selon la nature de la fonction Y.




1°) Cas où Y=COOCH<sub>3</sub>: réaction de transfert de diazo.

Les triazolines 36 thermolysées en solution dans le toluène porté à l'ébullition, ou sans solvant à la température de 180°C, conduisent aux amidines 66 et à des produits de décomposition du dérivé diazoïque 67 qui n'ont pas été identifiés.

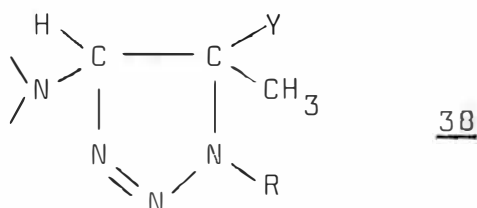


Dans les conditions opératoires, le diazoïque 67 n'a jamais été mis en évidence. Cependant, l'obtention de l'amidine 66 permet d'envisager son existence compte tenu des résultats obtenus avec les tosyl et benzoylazides.

Les caractéristiques spectroscopiques des amidines 66 sont les suivantes:

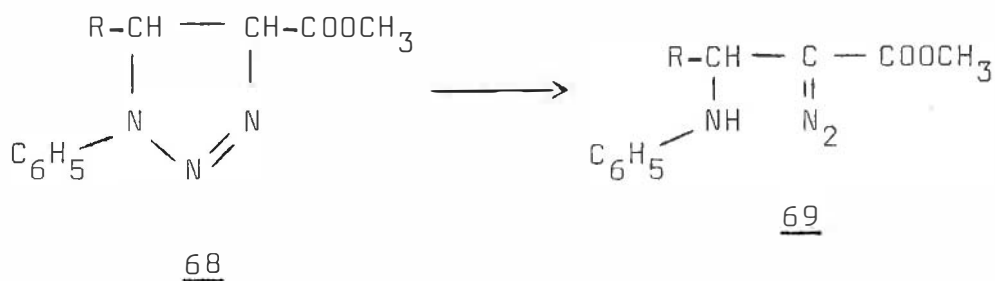
R	$\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$
$\text{N}-$		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$		
$\delta_{\text{H}}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	7,43	7,65	7,28	7,42
IR (nujol)	1660 1743	1635 1735	1640 1740	1680 1730

Notons que l'obtention d'une telle amidine 66 démontre l'orientation de la cycloaddition dipolaire 1,3 entre les arylazides et les énamines 11. Ce composé 66 ne pourrait être obtenu à partir de la triazoline 38 résultant de l'orientation inverse de l'addition.



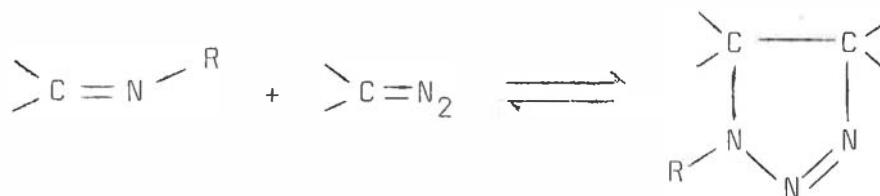
#### Note:

La formation d'amidine peut s'expliquer par une ouverture concertée de la liaison N-N et de la liaison C-C de la triazoline. La présence du groupement méthyle en  $\alpha$  du groupement Y ne permet pas l'équilibre cycle-chaîne observé par plusieurs auteurs (73, 82, 85), notamment dans le cas des triazolines 68 résultant de l'addition du phénylazide au crotonate (73) et au cinnamate de méthyle (82).



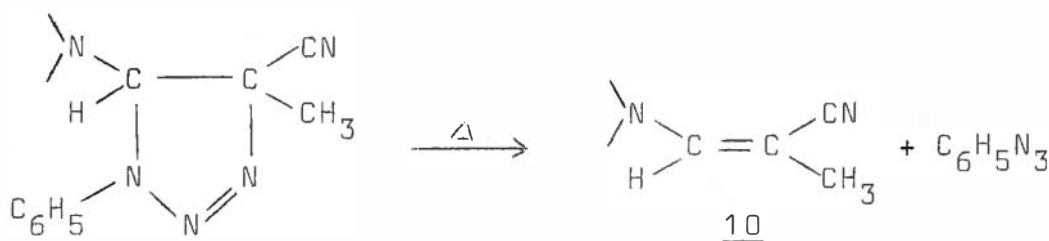
La formation de l'amidine et du diazoïque correspond schématiquement à la réversibilité de l'addition du diazocomposé sur une imine,

réaction parfois utilisée pour la synthèse des triazolines (86 à 90).



2°) Cas où Y=CN: réversibilité de la cycloaddition dipolaire 1,3.

Les triazolines thermolysées en solution dans le toluène porté à l'ébullition, ou sans solvant à la température de 180°C, conduisent uniquement aux produits de départ, l'oléfine 10 et l'azide.



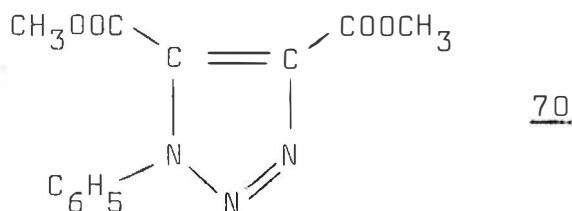
La réversibilité de la cycloaddition dipolaire 1,3 a été mise en évidence dans le cas des nitrones (91) et du méthylazide (85). Néanmoins, à notre connaissance, aucun cas de réversibilité de la cycloaddition du phénylazide n'avait été mis en évidence.

a- thermolyse à 110°C

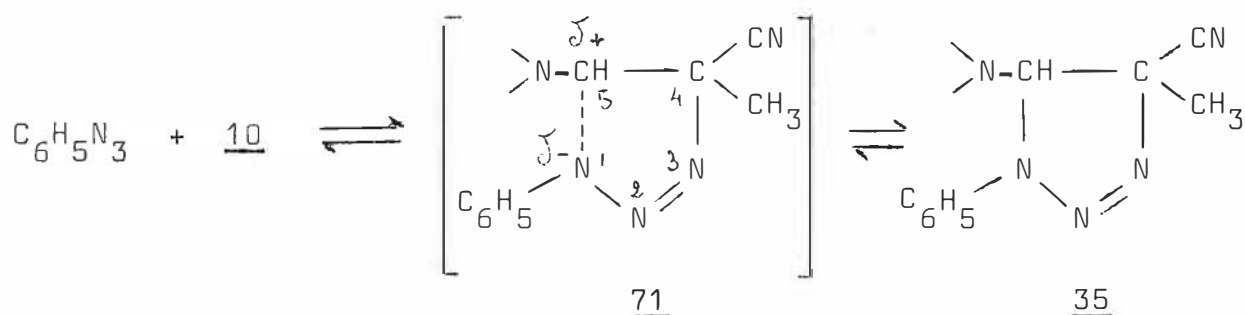
La thermolyse est quantitative puisque les spectres de R.M.N. du produit brut de réaction ne présentent plus de signaux attribuables aux triazolines 35.

La réversibilité de la cycloaddition met une fois de plus en évidence l'analogie qui existe entre les réactions de Diels et Alder et les cycloadditions dipolaires 1,3.

Les énamines 10 sont caractérisées par comparaison avec des échantillons authentiques (R.M.N. et I.R.). Le phénylazide est caractérisé par infra-rouge ( $\nu_{\text{N}_3} = 2135 \text{ cm}^{-1}$ ) (92) et par son produit d'addition à l'acétylène dicarboxylate de méthyle 70 (93), lorsque la thermolyse est conduite en présence de ce dipolarophile.



La réversibilité peut s'interpréter de la manière suivante:



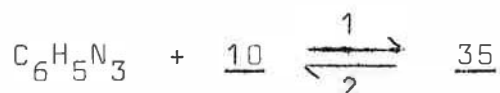
D'après les coefficients des orbitales frontières, la première liaison qui doit se former est la liaison 3-4 (55) et l'état de transition peut être représenté par la formule 71. La réaction étant réversible, l'état de transition doit être le même pour l'addition et pour la décomposition comme l'a montré Mc Greer et Coll. pour les pyrazolines (94). Il est donc logique de penser que ce sera la liaison 1-5 de la triazoline qui se brisera la première pour conduire à l'état de transition 71 qui redonnera l'énamine 10 et le phénylazide.

b- la réversibilité est-elle stéréospécifique?

Lorsque la thermolyse est effectuée sur les triazolines 35b et 35g cis, seules les énamines 10d et 10e Z sont obtenues. Ce résultat semble indiquer que la réversibilité est stéréospécifique. Cette caractéristique n'ayant jamais été mise en évidence, des expériences sont en cours pour ~~confirmer ce résultat~~.

c- équilibre de la cycloaddition.

Lorsque l'addition du phénylazide aux énamines 10 est conduite dans le toluène porté à l'ébullition, le spectre de R.M.N. du produit brut ne possède pas de signaux attribuables aux triazolines 35. Ceci indique que l'addition est équilibrée et qu'à cette température la réaction est déplacée dans le sens 2.



De plus, lorsque l'énamine 10f est mise en présence du phénylazide à 62°C, la triazoline 35i est obtenue avec un rendement de 30% (R.M.N.) et à cette température l'équilibre doit être atteint puisque le pourcentage de triazoline formée n'évolue plus après huit jours de réaction.

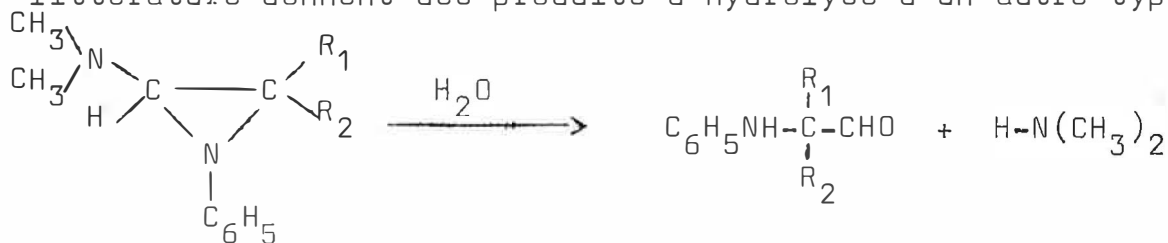
### C- PHOTOLYSE DES TRIAZOLINES 35 ET 36.

La thermolyse étant inefficace pour obtenir des aziridines, nous avons entrepris la photolyse des triazolines 35 et 36 pour tenter de préparer des aminoaziridines activées, encore inconnues au début de notre étude.

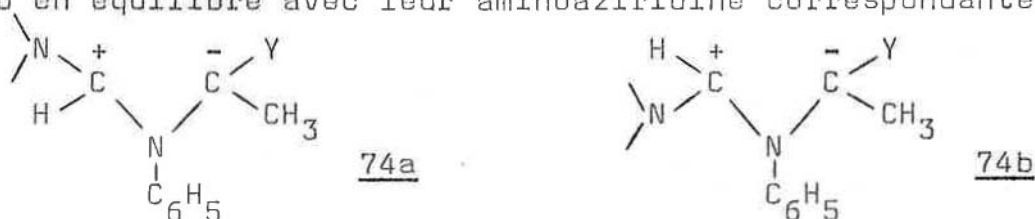
La photolyse des triazolines 35 et 36 en solution benzénique à l'aide d'une lampe U.V. à immersion et d'un filtre de pyrex, conduit aux aminoaziridines 72 qui doivent être en équilibre avec l'ylure d'azométhine correspondant.

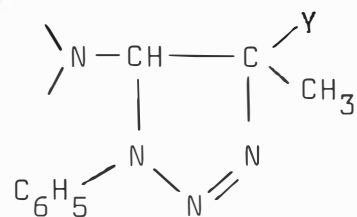
Lorsque la photolyse est réalisée à l'air, l'aminoaziridine 72 est hydrolysée spontanément et les amides 73 sont ainsi obtenus. Cependant, la présence du groupement aminé d'une part et du groupement ester ou nitrile d'autre part sur le cycle aziridine, favorise l'ouverture C-C, et l'hydrolyse doit se faire vraisemblablement par l'intermédiaire de l'ylure d'azométhine correspondant 74.

Il est à noter que les seules aminoaziridines signalées dans la littérature donnent des produits d'hydrolyse d'un autre type (95).

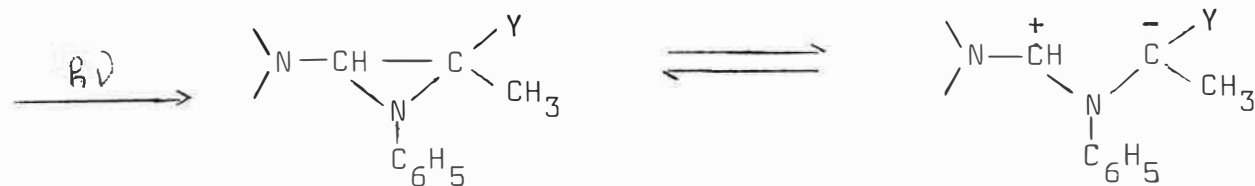


Lorsque la photolyse est réalisée sous atmosphère inerte, en présence d'acétylène dicarboxylate de méthyle, la réaction conduit à la formation de deux pyrrolines-3 épimères 75 et 76. La stéréochimie relative des atomes de carbone 2 et 5 n'a pas été déterminée. La formation de ces deux isomères provient vraisemblablement de l'addition de deux ylures d'azométhine isomères 74a et 74b en équilibre avec leur aminoaziridine correspondante.



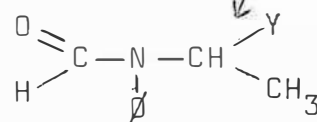


35, 36



72

74



73

$\text{H}_2\text{O}$

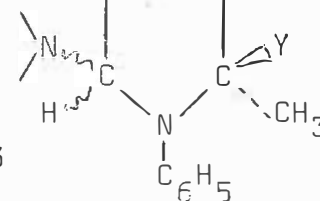
A.C.D.M.



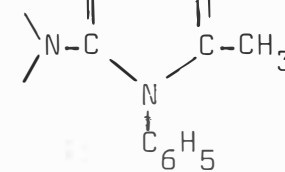
75, 76

a: Y = CN

b: Y = COOCH<sub>3</sub>



Y = CN





77



La formation des deux ylures peut s'expliquer par le fait que la photolyse n'est pas, en général, stéréospécifique (75), et conduit donc à deux aminoaziridines isomères.

Caractéristiques des pyrrolines 75 et 76:

n°	N-	R	Y	RMN(CDCl <sub>3</sub> )	
				H	CH <sub>3</sub>
75a		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	5,66	1,64
76a		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	5,86	1,94
75b	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOCH <sub>3</sub>	5,60	1,68
76b	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOCH <sub>3</sub>	5,96	1,92

Lorsque Y=CN, les pyrrolines obtenues éliminent facilement une molécule d'acide cyanhydrique lors de la purification, et le pyrrole 77 est obtenu. Ce phénomène est généralement observé avec les pyrrolines-3 substituées en 2 par une fonction nitrile (96).

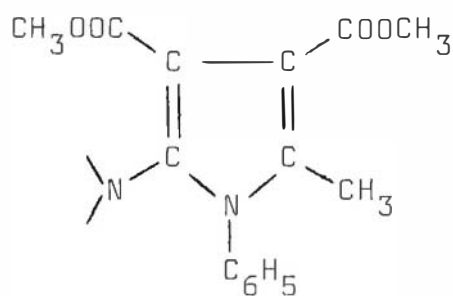
Caractéristiques du pyrrole 77:

RMN (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub>=2,18 , OCH<sub>3</sub>=3,82-3,86

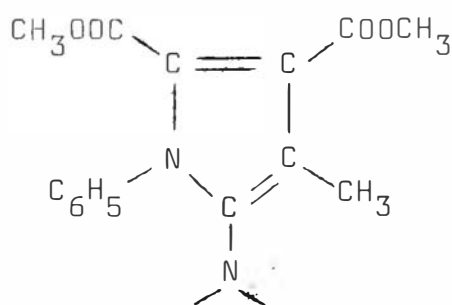
IR (nujol) :  $\nu$ C=C: 1600 ,  $\nu$ C=O: 1680

Remarque:

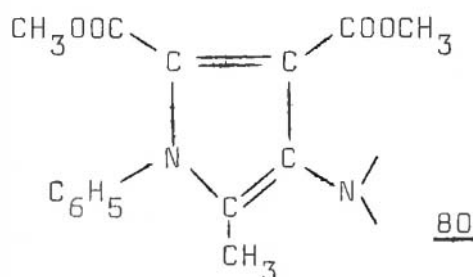
La spectrographie de masse donne des arguments en faveur de l'ouverture C-C de l'aziridine qui doit être la plus probable (97). Selon la rupture de l'aziridine, trois produits d'addition sont a priori possibles, ce sont les isomères 78, 79 et 80.



78



79



80



## PARTIE EXPERIMENTALE

### I- SYNTHÈSE DES AMIDINES 60 ET DES DIAZOCOMPOSÉS 61.

Un équivalent de tosyl ou de p.nitrobenzoylazide est ajouté à un équivalent d'énamine 10 ou 11. Lorsque les deux composés sont solides, un chauffage très léger fait fondre le mélange qui se sépare en deux phases non miscibles. Après une agitation vigoureuse, la réaction démarre instantanément avec un fort échauffement du mélange réactionnel. L'amidine 60 précipite et après refroidissement, un minimum d'éther éthylique est ajouté pour séparer 60 de 61. Après filtration, l'amidine 60 est obtenue pure par recristallisation dans l'alcool éthylique. Les amidines possèdent les caractéristiques suivantes:

60a: F=150°C , 60b: F=164°C , 60c F=139°C , 60d F=180°C ,  
60e F=153°C , 60f F=123°C

Analyse:

		C%		H%		N%		O%	
		calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
<u>60a</u>	$C_{13}H_{18}N_2SO_2$	58,65	58,94	6,77	6,59	10,52	10,54	12,03	12,01
<u>60b</u>	$C_{12}H_{16}N_2SO_3$	53,73	54,01	5,97	5,92	10,45	10,32	17,91	17,79
<u>60c</u>	$C_{12}H_{16}N_2SO_2$	57,14	57,37	6,35	6,37	11,11	11,32	12,70	12,82
<u>60d</u>	$C_{14}H_{20}N_2SO_2$	60,00	60,11	7,14	7,09	10,00	10,23	11,42	11,29

La solution étherée précédente ne contient pratiquement plus que le dérivé diazoïque. Après séchage et évaporation sous vide de l'éther, le diazocomposé 61 est obtenu.

### II- SYNTHÈSE DE LA PYRAZOLENINE 62.

Un équivalent d'acétylène dicarboxylate de méthyle est ajouté

à la solution étherée de diazocomposé 61b obtenue ci-avant. Après huit jours de réaction à température ambiante la pyrazolénine précipite. Elle est recristallisée dans l'alcool éthylique.

62: F=92°C

analyse $C_{10}H_{12}N_2O_6$	C	N	O	H
calc. %	46,87	10,94	37,50	4,69
tr. %	47,00	11,07	37,34	4,72

### III- THERMOLYSE DES TRIAZOLINES 35 ET 36.

#### 1°) Thermolyse.

La triazoline 35 ou 36 (0,5 gramme) est dissoute dans 30 cm<sup>3</sup> de toluène. Après 48 heures d'ébullition, le solvant est chassé sous vide. Le résidu est analysé par R.M.N. et I.R. Dans le cas où Y = COOCH<sub>3</sub>, l'amidine est dissoute dans le minimum d'alcool méthylique. Elle précipite par refroidissement, et est recristallisée dans de l'alcool éthylique.

#### 2°) Préparation du triazole 70.

0,5 gramme de phénylazide est ajouté à 0,6 gramme d'acétylène dicarboxylate de méthyle. Après trois jours de réaction à 62°C (bain thermostaté), le mélange est solide et le triazole est recristallisé dans de l'alcool éthylique.

F = 130°C, Rdt = 92%

Analyse: $C_{10}H_{11}N_3O_4$	C	N	O
calc. %	55,17	16,09	24,52
tr. %	55,09	16,09	24,87

### IV- PHOTOLYSE DES TRIAZOLINES 35 ET 36.

#### 1°) Obtention des amides 73.

Une solution de 0,5 gramme de triazoline dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène est irradiée deux heures à la température de 40°C par une lampe à immersion à vapeur de mercure haute pression (Hanau Q 81 HP 70 W) avec un filtre de pyrex. La solution étant refroidie, le benzène est distillé sous vide et une huile jaunâtre est obtenue. Les amides n'ont été caractérisés que par spectroscopie I.R. et R.M.N.

#### 2°) Obtention de pyrroline 75-76 et du pyrrole 77.

0,5g de triazoline est dissous dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène sec additionné de 0,3g d'acétylène dicarboxylate de méthyle. La so-

lution est placée dans l'appareil à photolyse qui est ensuite purgé d'air par de l'azote sec. Après deux heures d'irradiation par une lampe<sup>a</sup> ultra-violet identique à la précédente, le benzène est chassé sous vide et une huile jaune est obtenue. Le spectre RMN de cette huile indique qu'elle est constituée en grande partie de pyrroline. Lorsque Y=CN, après addition d'alcool méthylique et après une nuit au réfrigérateur, le pyrrole 77 précipite.

Les pyrrolines 75 et 76 n'ont pas été purifiées.

77: F=133°C

spectre de masse:

m/e	356	341	325	324	309	293	292	291	238	237
%	100	2	18	22	2	18	10	13	5	7

m/e	162	155	154	118	91	84	77
%	5	10	7	20	2	2	26

source: 100°C , introduction directe: 105°C , pression:  
 $6.10^{-7}$  torr , énergie: 70 eV , résolution: 2600

## CONCLUSION

---

Les conclusions essentielles de ce travail sont les suivantes:

a- Dans le but d'obtenir des oléfines convenablement substituées, des  $\beta$  amino,  $\beta$  alkoxy méthacrylonitrile et méthacrylate de méthyle ont été synthétisés. Un effet de solvant marqué mis en évidence lors de ces synthèses est en accord avec l'intermédiaire admis dans les réactions de substitution nucléophile directe.

b- La cycloaddition d'azides organiques aux  $\beta$  aminométhacrylonitriles et méthacrylates de méthyle conduit à des triazolines stables. Dans tous les cas, le sens d'addition est unique et il est interprété à l'aide de la théorie des perturbations. L'étude cinétique de la cycloaddition nous a permis de discuter la réactivité des azides. Nos résultats montrent que la théorie des perturbations en utilisant la formule de Klopman, ne permet pas de rendre compte de la réactivité. Par contre, en privilégiant une interaction par rapport à l'autre, nous avons établi une formule empirique reliant la constante de vitesse aux énergies des orbitales frontières.

c- La thermolyse des triazolines obtenues conduit à des produits différents selon la nature des substituants. En effet, la réversibilité de la cycloaddition et une réaction de transfert de diazo ont été mises en évidence.

d- La photolyse des triazolines obtenues a été abordée, elle permet d'obtenir des aminoaziridines activées. Ces composés, facilement hydrolysables, ont été pour la première fois caractérisés par leurs produits de cycloaddition.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- G. Modéna, Accounts Chem. Res., 1971, 4, 73 et réf. citées.
- 2- D.V. Gardner et D.E. Mc Greer, Can. J. Chem., 1970, 48, 2104.
- 3- J.C. Chalchat et F. Theron, Bull. Soc. Chim., 1974 p.953 et articles précédents de la série.
- 4- Z. Rappoport et A. Topol, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1972 p. 1823
- 5- J.C. Chalchat et F. Theron, Bull. Soc. Chim., 1973 p. 3361
- 6- F. Theron, Bull. Soc. Chim., 1969 p. 285
- 7- Le Roy W. Haynes, dans "Enamines, synthesis, structure and reactions", A.G. Cook, Ed. Marcel Dekker, New York and London, 1969 p. 55
- 8- a: S.K. Malhotra, dans "Enamines, synthesis, structure and reactions", A.G. Cook, Ed. Marcel Dekker, New York and London, 1969 p. 41  
b: W.D. Gurowitz et M.A. Joseph, Tetrahedron Letters, 1965 p.4433
- 9- C. Reichardt, "Effet de solvant en chimie organique", Flammarion Sciences, Paris, 1971 p. 87
- 10- C. Reichardt, "Effet de solvant en chimie organique", Flammarion Sciences, Paris, 1971 p. 70
- 11- E.B. Whipple, J.H. Goldstein et L. Mandell, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 5749
- 12- G. Descotes et P. Lacombe, Bull. Soc. Chim., 1968 p. 2149
- 13- J.C. Pascual, J. Meier et W. Simon, Helv. Chim. Acta, 1966, 49, 164.
- 14- L. Duhamel, P. Duhamel, S. Combrisson et P. Siret, Tetrahedron Letters, 1972 p. 3603
- 15- L.H. Plette, J.D. Ray et R. Ogg, J. Mol. Spectroscop., 1958, 2, 66
- 16- F. Theron et R. Vessière, Bull. Soc. Chim., 1968 p. 2994
- 17- H. Ahlbrecht et S. Fisher, Tetrahedron, 1970, 26, 2837

- 18- K. Herbig, R. Huisgen et H. Hubert, Chem. Ber., 1966, 99, 2546
- 19- R. Michelot et H. Khedija, Tetrahedron, 1973, 29, 1031
- 20- E.J. Stamhuis, dans "Enamines, synthesis, structure and reaction", A.G. Cook, Ed. Marcel Dekker, New-York and London, 1969 p. 107 et 110
- 21- P.Y. Sollenberger et R.B. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 4261
- 22- F. Tonnard, Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale, U.E.R. Propriété et Structure de la Matière, Rennes I
- 23- S.K. Malhotra, dans "Enamines, synthesis, structure and reaction", A.G. Cook, Ed. Marcel Dekker, New-York and London, 1969 p. 50
- 24- R. Huisgen, G. Szeimies et L. Mobius, Ber., 1966, 99, 475
- 25- G. L'abbé et A. Hassner, Angew. Chem. Inter. Edit., 1971, 10, 98
- 26- J. Bastide, J. Hamelin, F; Texier et Y. Vo Quang, Bull. Soc. Chim., 1973 p. 2555
- 27- H.J. Bestmann, Angew. Chem. Inter. Edit., 1965, 4, 583
- 28- G. Pattenden et B.J. Walker, J. Chem. Soc.(C), 1969 p. 531
- 29- I.F. Wilson et J.C. Tebby, J. Chem. Soc. Perkin I, 1972 p. 2830
- 30- H.J. Bestmann, Bull. Soc. Chim., 1971 p. 1619
- 31- R. Huisgen, Angew. Chem. Inter. Edit., 1963, 2, 565 et 633
- 32- a: R. Fusco, G. Bianchetti, D. Pocar et R. Ugo, Gazz. Chim. Ital., 1962, 92, 1040  
b: S. Maiorana, D. Pocar et P.D. Croce, Tetrahedron Letters, 1966 p. 60
- 33- R. Sutsmann, Tetrahedron Letters, 1971 p. 2727
- 34- "The Chemistry of the azido group", S. Patai Ed., Interscience Publisher, London 1971
- 35- W. Broeckx, N. Overbergh, C. Samyn, G. Smets et G. L'abbé, Tetrahedron, 1971, 27, 3527
- 36- R. Fusco, G. Bianchetti et D. Pocar, Gazz. Chim. Ital., 1961, 91, 849
- 37- R. Fusco, G. Bianchetti et D. Pocar, Gazz. Chim. Ital., 1961, 91, 933 ; Ber., 1963, 96, 802
- 38- R. Munk et Yn. Kim, Am. Chem. Abstr. paper, 1963, 145, 290 ; J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 2213
- 39- K.N. Houck, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 8953
- 40- R. Sutsmann, Angew. Chem. Inter. Edit., 1972, 9, 838
- 41- R. Sutsmann, Tetrahedron Letters, 1974 p. 963



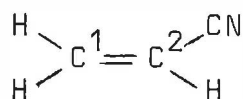
- 42- a: J. Bastide, O. Henri Rousseau et E. Stephan, C.R. Acad Sc. Paris, 1974, 278C, 195  
b: O. Henri Rousseau, Thèse Perpignan, 1974
- 43- F. Texier, Thèse Rennes, 1970
- 44- R. Huisgen, G. Szeimies et L. Mobius, Ber., 1967, 100, 2494
- 45- G. Bianchetti, R. Stradi et D. Pocar, J. Chem. Soc. Perkin, 1972 p. 997
- 46- S. Masson, Université de Caen, communication privée
- 47- a: J.H. Deyrup, Tetrahedron Letters, 1971 p. 2191  
b: Y. Nomura, F. Furusaki et Y. Takeuchi, J. Org. Chem., 1972, 37, 502  
c: S. Hammerun et P. Wolkoff, J. Org. Chem., 1972, 37, 3965
- 48- S. Hammerun et C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 5806
- 49- H.J. Jakobsen, S.O. Lawesson, J.T.B. Marshall, G. Schroll et D.H. Williams, J. Chem. Soc., 1966, B, 940
- 50- P. Lazlo et P.J. Stang, Spectroscopie Organique, Hermann, Paris, 1972 p. 314
- 51- a: P.K. Kadaba, Synthesis, 1973 p. 71  
b: P.K. Kadaba, J. Heterocyclic Chem., 1969, 6, 587
- 52- W.C. Herndon, Chem. Rev., 1972, 72, 157
- 53- R.F. Hudson, Angew. Chem. Inter. Edit., 1973, 1, 36
- 54- M.J.S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3341
- 55- N. T. Anh, L'Actualité Chimique, 1974, 1, 9
- 56- G. Klopman, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 223
- 57- K. Fukui, Fortschritte der Chemischen Forschung, 1971, 23, 1
- 58- a: L. Salem, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 553  
b: R.B. Woodward et R. Hoffmann, "The conservation of Orbital Symmetry", Academic Press, London 1970
- 59- R. Grée, F. Tonnard et R. Carrié, Tetrahedron Letters, 1974 p135
- 60- K.N. Houck, J. Sims, R.E. Duke Jr, R.W. Strozier et J.K. George, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 7287
- 61- K.N. Houck, J. Sims, C.R. Watts et L.J. Luskus, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 7301
- 62- J.A. Pople, D.L. Bereridge et P.A. Dobosh, J. Chem. Phys., 1967, 47, 2026
- 63- J. Bastide, N. El Ghandour et O. Henri Rousseau, Bull. Soc. Chim., 1973, p. 2290
- 64- R.O. Lindsay et C.F. Allen, Organic Syntheses, 3<sup>e</sup> Edit., John Wiley and Sons, New-York, 1948, vol. 22, p. 96

- 65- E. Noelting et O. Michel, Ber., 1893, 26, 86
- 66- F. Moulin, Helv. Chim. Acta, 1952, 35, 167
- 67- W. Carpenter, A. Haymaker et D.W. Moore, J. Org. Chem., 1966, 31, 789
- 68- L. Wolff, Ann. Chem., 1912, 394, 68
- 69- P. Scheiner et W.R. Vaughan, J. Org. Chem., 1961, 26, 1923
- 70- J. Jaz, E. Draguez de Hault et R. Navette, Tetrahedron Letters, 1965 p. 2751
- 71- K. Alder et G. Stein, Ann. Chem., 1931, 485, 211 et 223
- 72- R. Huisgen, L. Mobius, G. Muller, H. Stangl, G. Szeimies et J.M. Vernon, Ber., 1965, 98, 3992
- 73- G. Szeimies et R. Huisgen, Ber., 1966, 99, 491
- 74- S.J. Davis et C.S. Rondrestedt, Chem. Ind. London, 1956 p. 845
- 75- P. Scheiner, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 4759 ; 1968, 90, 988
- 76- P. Scheiner, Tetrahedron, 1968, 24, 2757
- 77- L.H. Zalkow, A.C. Ochlschager, G.A. Cabot et R.L. Hale, Chem. Ind. London, 1964 p. 1556
- 78- P. Scheiner, J. Org. Chem., 1967, 32, 2012
- 79- R. Huisgen et G. Szeimies, Ber., 1965, 98, 1153
- 80- R. Huisgen, L. Mobius et G. Szeimies, Ber., 1965, 98, 1138
- 81- J.C. Piet, Thèse Rennes 1970
- 82- F. Texier et R. Carrié, Bull. Soc. Chim., 1971 p. 3642
- 83- D.H. Aue et G.S. Helwig, Tetrahedron Letters, 1974 p. 721
- 84- N. Frank Neumann et C. Buchecker, Tetrahedron Letters, 1969 p.2659
- 85- G. Le Hetet, Thèse Rennes 1970
- 86- G.D. Bukley, J. Chem. Soc., 1954 p. 1850
- 87- P.K. Kadaba et J.O. Edwards, J. Org. Chem., 1961, 26, 2331
- 88- P.K. Kadaba, Tetrahedron, 1966, 22, 2453
- 89- P.K. Kadaba et N.F. Fannin, J. Heterocyclic Chem., 1967, 4, 301
- 90- P.K. Kadaba, Tetrahedron, 1969, 25, 3053
- 91- a: R. Huisgen, G. Szeimies, R. Grashey et H. Seigl, Chem. Ber., 1968, 101, 2568  
b: M. Joucla, J. Hamelin et R. Carrié, Bull. Soc. Chim., 1973 p. 3116
- 92- A. Treinin, "The Chemistry of the Azido Group", S. Patai Ed., Interscience Publishers, London 1971, p. 23
- 93- S.K. Khetan et M.V. George, Can. J. Chem., 1967, 45, 1993
- 94- D.E. Mc Greer et Y.Y. Wigfield, Can. J. Chem., 1969, 47, 3965

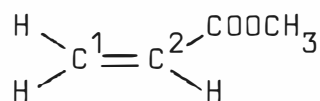
- 95- M. De Poortere et F.C. De Schryner, Tetrahedron Letters,  
1970 p. 3949
- 96- F. Texier, J. Guenzet et B. Merah, C. R. Acad. Sci. Paris,  
1973, 277C, 1371
- 97- J.W. Lown, Rec. Chem. Progr., 1972, 32, 51 et réf. citées
- 98- D. H. Williams et I. Fleming, "Spectroscopic methods in Organic Chemistry", Mc Graw Hill Publisher, London 1966

## - ANNEXE -

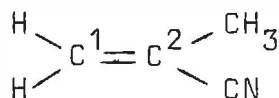
Energie et coefficients des orbitales  $\pi$  de  
diverses oléfines et azides organiques



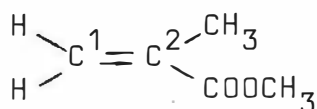
E u.a.	-0,7622	0,5131	0,1412	0,3402
C <sub>1</sub>	-0,3522	0,6060	0,6582	0,2747
C <sub>2</sub>	-0,5056	0,4966	-0,5366	-0,4582



E u.a.	-0,8722	-0,7187	-0,5604	-0,4738	0,1135	0,3171
C <sub>1</sub>	0,1414	0,3003	-0,5183	0,2901	-0,6011	-0,0440
C <sub>2</sub>	0,2358	0,4003	-0,5022	0,2165	0,3909	0,0709

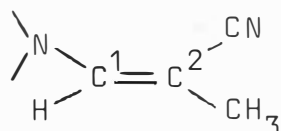


E u.a.	-0,8602	-0,6806	-0,4889	0,1401	0,3056	0,3653
C <sub>1</sub>	0,2994	0,1325	0,6302	-0,6506	0,1049	0,2477
C <sub>2</sub>	0,4824	0,1657	0,4827	0,5244	-0,1698	-0,4506

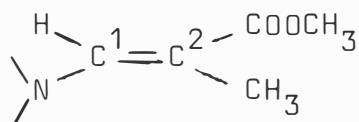


E u.a.	-0,8957	-0,8041	-0,6754	-0,5277	-0,4693
C <sub>1</sub>	-0,2178	-0,1953	0,0943	-0,4814	0,3951
C <sub>2</sub>	-0,3660	-0,2968	0,1152	-0,4299	0,2864

E u.a.	0,1093	0,2575	0,3586
C <sub>1</sub>	-0,5970	0,3422	0,2099
C <sub>2</sub>	0,3954	-0,4528	-0,3690



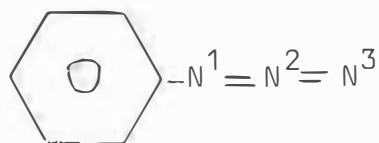
E u.a.	-0,8838	-0,8506	-0,6685	-0,6188	-0,5563	-0,4860
C <sub>1</sub>	-0,2659	-0,2455	0,1901	0,2739	0,3038	-0,1160
C <sub>2</sub>	-0,2920	-0,3986	0,1598	0,0317	0,1338	-0,0839
E u.a.	-0,3960	-0,3488	0,1706	0,1898	0,3208	0,3809
C <sub>1</sub>	-0,1385	-0,2344	-0,6553	-0,1406	0,1255	0,2497
C <sub>2</sub>	-0,1949	-0,5213	0,4158	0,0816	-0,1806	-0,4195



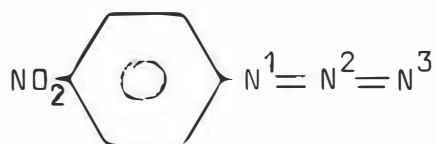
E u.a.	-0,8993	-0,8958	-0,8776	-0,8066	-0,7746	-0,6663
C <sub>1</sub>	-0,1890	-0,1673	-0,0985	-0,2175	-0,0209	-0,2129
C <sub>2</sub>	-0,2137	-0,2379	-0,1739	-0,1921	-0,1750	-0,1515

E u.a.	-0,6329	-0,6053	-0,5814	-0,5311	-0,4042	-0,3576
C <sub>1</sub>	-0,2456	-0,1698	0,2318	-0,1565	0,1329	-0,2083
C <sub>2</sub>	-0,0447	-0,0735	0,1194	-0,1265	0,1911	-0,5135

E u.a.	0,1439	0,2722	0,2792	0,3642	0,3692
C <sub>1</sub>	-0,6144	-0,2644	0,1889	-0,1245	0,1934
C <sub>2</sub>	0,2957	0,3263	-0,1894	0,2181	-0,3004

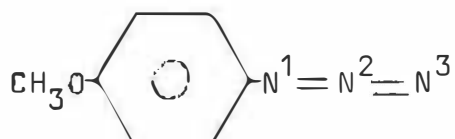


E u.a.	-0,9226	-0,8201	-0,5385	-0,3485	0,1467	0,2222	0,3706
N <sub>1</sub>	0,3984	0,0322	0,4423	-0,6503	-0,1937	-0,3953	0,1662
N <sub>2</sub>	0,6276	0,3244	-0,0892	-0,1040	0,5357	0,4329	-0,0811
N <sub>3</sub>	0,4963	0,3217	-0,3499	0,4378	-0,4713	-0,3334	0,0481



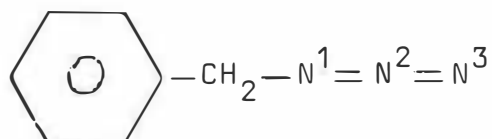
E u.a.	-0,9596	-0,9097	-0,7948	-0,5658	-0,3815
N <sub>1</sub>	-0,3448	-0,2270	-0,0421	-0,4243	-0,6566
N <sub>2</sub>	-0,4859	-0,4714	0,2095	0,0977	-0,0819
N <sub>3</sub>	-0,3673	-0,3929	0,2312	0,3396	0,4376

E u.a.	0,0750	0,1365	0,1457	0,2043	0,3348
N <sub>1</sub>	-0,0084	-0,0464	-0,2647	0,3390	-0,1715
N <sub>2</sub>	-0,2405	0,0953	0,5292	0,3464	0,0868
N <sub>3</sub>	0,2374	-0,0873	-0,4557	-0,2758	-0,0528



E u.a.	-0,9301	-0,8812	-0,7703	-0,6054	-0,4745
N <sub>1</sub>	-0,3471	0,2067	0,0393	-0,2108	-0,4807
N <sub>2</sub>	-0,5075	0,4522	-0,1890	0,0920	0,0313
N <sub>3</sub>	-0,3918	0,3850	-0,2120	0,2060	0,3436

E u.a.	-0,3309	0,1513	0,2246	0,3681	
N <sub>1</sub>	0,5810	0,2047	-0,3874	-0,1658	
N <sub>2</sub>	0,1092	-0,5356	0,4259	0,0830	
N <sub>3</sub>	-0,3973	0,4691	-0,3281	-0,0497	



E u.a.	-0,9495	-0,8565	-0,7268	-0,4602	-0,3889
N <sub>1</sub>	0,3883	-0,1923	0,0957	-0,2332	-0,7452
N <sub>2</sub>	0,4763	-0,4846	-0,2320	0,0194	-0,0495
N <sub>3</sub>	0,3386	-0,4144	-0,2802	0,1745	0,5118

E u.a.	0,1566	0,1855	0,3323	0,3908	
N <sub>1</sub>	0,0693	0,3857	0,1360	0,1378	
N <sub>2</sub>	-0,1826	-0,6599	-0,0814	-0,0641	
N <sub>3</sub>	0,1642	0,5560	0,0525	0,0381	

VU :

Le Président de la Thèse

A. FOUCAUD

VU :

Le Directeur de la Thèse

R. CARRIE

VU ET APPROUVE

Le Directeur de l'U.E.R.

J. MEINNEL

VU pour autorisation

Rennes, le

Le Président de l'Université de Rennes

C. CHAMPAUD

